Schwermetalle in Flußsedimenten (Regnitz, Mittelfranken) in Abhängigkeit von Sediment-Parametern

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Farhad Heravi
aus
Gonabad – Iran

Schwermetalle in Flußsedimenten (Regnitz, Mittelfranken) in Abhängigkeit von Sediment-Parametern

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Farhad Heravi
aus
Gonabad – Iran

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0013

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung	16.7.1984
Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr.K. Brodersen
Erstberichterstatter:	Professor Dr.K. Poll
Zweitberichterstatter:	Priv. Doz.Dr. R. Roßner

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	- 4 -
1.	Einleitung	- 6 -
2.	Schwermetalle in Sedimenten	- 11 -
3.	Problemstellung	- 13 -
4.	Geographische und geologische Verhältnisse des Regnitz-Systems (Überblick)	- 18 -
5.	Hydrologie des oberflächennahen Grundwassers im Raum Erlangen (Überblick)	- 21 -
6.	Anthropogene Belastung des aquatischen Regnitz-Systems mit Schadstoffen im Raum Erlangen	- 22 -
7.	Durchführung der geochemischen Untersuchungen	- 26 -
7.1.	Probennahme	- 26 -
7.2.	Bestimmung der Schwermetallgehalte	- 29 -
7.2.1.	Grundsätzliche Betrachtung der Schwermetallanalytik an rezenten Flußsedimenten	- 29 -
7.2.2.	Wahl der Analysenmethode	- 30 -
7.2.3.	Aufschluß der Proben	- 33 -
7.2.3.1.	Aufschlußapparatur	- 34 -
7.2.3.2.	Aufschlußprozedur	- 36 -
7.2.4.	Durchführung der Schwermetallmessung am Polarographen	- 38 -
7.2.4.1.	Beschreibung der angewandten Analysenmethode	- 38 -
7.2.4.2.	Eingesetzte Analysengeräte und Meßbedingungen	- 42 -
7.2.4.3.	Elektrodenpräparation	- 43 -
7.2.4.4.	Durchführung der Messung	- 44 -
7.2.5.	Fehlerbetrachtung; statistische und systematische Fehler	- 47 -
7.2.5.1.	Statistische Fehler	- 48 -
7.2.5.2.	Systematische Fehler	- 49 -
7.2.5.3.	Blindwerte	- 53 -

7.3.	Organische Stoffe	- 55 -
7.3.1.	Summarische Bestimmung des Gewichtsanteils an organisch gebundenem Kohlenstoff in Sedimentproben nach GAUDETTE et al. (1974)	- 59 -
7.3.1.1.	Bestimmungsvorgang	- 61 -
7.3.1.2.	Reagentien	- 62 -
7.3.1.3.	Berechnung	- 62 -
7.4.	Schwermetallbestimmung nach Korngrößenfraktionen	- 63 -
7.4.1.	Ultraschallsiebung	- 65 -
8.	Schwermetallgehalte der Regnitz-Sedimente in Abhängigkeit von der Tiefe	- 67 -
9.	Schwermetallgehalte in einem Querprofil durch das Regnitz-Flußbett	- 71 -
10.	Hochwassersedimente	- 74 -
11.	Statistik	- 80 -
11.1	Einleitung	- 80 -
11.2.	Cluster-Analyse	- 83 -
11.2.1.	Interpretation der Cluster-Analyse	- 83 -
11.3.	Varianzanalyse	- 87 -
11.3.1	Interpretation der Varianzanalyse	- 92 -
11.4.	Faktorenanalyse	- 93 -
11.4.1.	Interpretation der Faktorenanalyse	- 103 -
11.4.2.	Interpretation der Varianzaufklärung	- 106 -
12.	Der Grad der Verschmutzung der Regnitzsedimente	- 110 -

13. Zusammenfassung - 122 -

14. Literaturverzeichnis - 125 -

Erläuterungen

Verwendete Abkürzungen und Symbole:

C,C Org.: organisch gebundener Kohlenstoff

Q : Korngrößenfraktion 5 µ

Rgz. : Regnitzsedimente

H.W. : Hochwassersedimente

D.W. : Sedimente aus dem Dechsendorfer Weiher (= großer Bischofsweiher)

Tst. : Tongestein-Standard nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)

Vorwort

In Zusammenarbeit mit weiteren Doktoranden des Geologischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg wurden in der Regnitz Schwermetalle und andere sedimentologisch-hydrologische Parameter untersucht. Ergebnisse einiger dieser Untersuchungen liegen bereits vor (z.B. REICHEL, B. 1982).

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf

- der Ermittlung der relativen Kontamination der Regnitzsedimente.
- Erörterung des "background"-Problems.
- Untersuchung der Beziehung zwischen den Schwermetallen Cd, Pb und Cu zu dem Anteil an organischen Stoffen und dem Feinanteil der Sedimente.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Poll (Münster), danke ich für die Überlassung des Themas, für sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit und für die anregenden Diskussionen. Herrn Dipl.-Geol. B. R. Reichel (Münster) danke ich herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit gerade bei technischen und apparativen Problemen, sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft in theoretischen - und Verfahrensfragen. Ebenso habe ich Herrn Dipl.-Geol. U. Frings (Erlangen) für seine vielen kritischen Beiträge herzlich zu danken.

In dankenswerter Weise bemühte sich auch Herr Dr. B. Reichel (Hannover) bei der Lösung voltammetrischer Probleme.

Im Laboratorium des Geologischen Instituts Erlangen erhielt ich stets bereitwillige Hilfe von Frau Sundergeld.

Dank schulde ich auch Herrn Dipl. Math. D. Stahl (Nürnberg) für seine Hilfe bei der statistischen Auswertung.

Ich danke auch Herrn Dr. Scher vom Wasserwirtschaftsamt Nürnberg für manches interessante Gespräch und für die Überlassung wichtiger Basisdaten.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Frau, die mich während der ganzen Arbeit in jeder Hinsicht unterstützte.

1. Einleitung

Konnte die Belastung und Zerstörung der Umwelt durch Abfallstoffe jeglicher Art in der Vergangenheit noch mit pauschalen Beschwichtigungen und dem "Zwang zum Wachstum" verharmlost werden, wurde in den letzten Jahren bei vielen Schadstoffen eine "kritische Schwelle" erreicht. Eine weitere Belastung der Umwelt führt zwangsläufig zum endgültigen Umkippen des gesamten Ökosystems und damit letztlich auch zur direkten Bedrohung aller Lebewesen, einschließlich der Menschen. Einen großen Anteil an umweltgefährdenden Stoffen stellen toxische Schwermetalle und deren Verbindungen dar, die in Spuren in sehr vielen Gebrauchs- und Verbrauchsgütern enthalten sind. Durch den zunehmenden Konsum dieser Güter werden Schwermetalle in verstärktem Maße in das Ökosystem eingebracht.

Zusätzlich werden Schwermetalle bereits beim Fertigungsprozeß (z.B. Bedampfungstechnik, Galvantechnik, Leiterplattenverzinnung, in der Batteriefertigung und in chemischen Betrieben, etc.) verstärkt freigesetzt.

Im Gegensatz zu organischen Verbindungen können die Schwermetalle nicht weiter zerlegt werden. Sie sind teilweise sowohl in ihrem elementaren Zustand als auch in ihren Verbindungen giftig und können lediglich durch Bindung an Substanzen, die nicht in den menschlichen bzw. tierischen Organismus gelangen, aus der Nahrungskette herausgenommen werden. Diese Bindung an Substanzen kann jedoch durch verschiedene Faktoren (z. B. pH- und EH-Änderung, saurer Regen etc.) aufgehoben werden, wodurch die Schwermetalle remobilisiert werden.

Generell lassen sich unter den als toxisch bezeichneten Schwermetallen zwei Gruppen unterscheiden:

- Elemente wie Blei, Cadmium, Quecksilber stellen bereits oberhalb sehr geringer Konzentrationen eine starke Belastung, bzw. Gefährdung der Umwelt dar.

- Kupfer, Zink und andere Elemente sind als Spurenelemente für alle Lebewesen wichtig, wirken aber oberhalb bestimmter Konzentrationen ebenfalls toxisch.

Die toxische Wirkung der genannten Schwermetalle beruht dabei im wesentlichen auf der Tatsache, daß sie, angereichert in Organen, mit Amino- und Sulfidrylgruppen von Enzymen Komplexe bilden, die den Enzymen die Fähigkeit zur Stoffwechselregulierung nehmen (ABADIAN, H. 1976).

Die Böden der Erde weisen, abhängig vom Chemismus ihres Ausgangsmaterials, vom Klima, von der Vegetation und nicht zuletzt von menschlichen Aktivitäten, unterschiedliche Schwermetallgehalte auf. Da die Böden in der Lage sind, die in sie gelangten Schwermetalle zum Teil festzuhalten, kann von einer "Bodenfilterwirkung" gesprochen werden (SEEKEMP, G. 1976). Die Filterwirkung beruht vorwiegend auf dem Sorptions- und Bindungsvermögen des im jeweiligen Boden vorhandenen Humusgehaltes sowie des Ton- und Schluffanteils.

Die unterschiedlichen Sorptions- und Bindungsformen der Schwermetalle an ihre Trägersubstanzen sowie andere Mechanismen, die für die Schwermetallbindung im aquatischen System verantwortlich sind, werden in den Arbeiten von FÖRSTNER & MÜLLER (1974), ABADIAN, H. (1976) PATCHINEELAM, S. (1975), FÖRSTNER & PATCHINEELAM, S. (1976) ausführlich erläutert.

Sedimente und Schwebfrachten haben in aquatischen Systemen (Flüsse, Seen, Meere etc.) ähnliche Wirkung bezüglich der Fixierung von Schwermetallen an feste Phasen wie die Böden. Diese Fixierung ist besonders wichtig, da Schwermetalle in gelöster Phase leichter verfügbar für Mensch und andere Lebewesen sind. Durch die Bindung der Schwermetalle an Schweb und Sediment werden die frei verfügbaren Anteile reduziert und ein Eindringen in die Nahrungskette verringert.

Für das Vorkommen der Schwermetalle in aquatischen Systemen gibt es verschiedene Ursachen (s. a. FÖRSTNER & PATCHINEELAM 1976), die in zwei Gruppen gegliedert werden können, a) geogene, b) anthropogene Ursachen.

Zu den geogen bedingten Ursachen gehören im wesentlichen

1. vulkanische Aktivitäten,

2. Verwitterungsbedingte Schwermetallanreicherungen im Wasser und in Feststoffen, die aus Gebieten mit natürlich erhöhten Metallgehalten im Gestein und im Boden angeliefert werden.

Zu den anthropogen bedingten Ursachen gehören u.a.:

1. Immission schwermetallhaltiger Abgase und Stäube, die bei der Verbrennung fossiler Energieträger anfallen,

2. Metall-Immissionen durch industrielle Gewinnung (u. Rückgewinnung) von Metallen und Metallverbindungen sowie bei deren Verarbeitung und Veredelung,

3. Metalle aus den Sickerwässern von Deponien,

4. Flächenhafte Ausbringung von schwermetallhaltigen landwirtschaftlichen Düngemitteln (z.B. Klär- und Flußschlämme).

In der Regel werden die Schwermetalle weniger in der für Lebewesen leicht verfügbaren flüssigen Phase, als vielmehr in der festen Phase - Schweb und Sediment - angereichert.

Zwischen fester und flüssiger Phase besteht ein dynamisches Gleichgewicht. Schwermetalle können daher durch bereits geringfügige Änderungen in der flüssigen Phase (z.B. pH, Temperatur) wieder remobilisiert werden. LICHTFUSS & BRÜMMER (1977) sprechen in diesem Zusammenhang von einer beschränkten "Pufferwirkung", die die feste Phase der Belastung eines Gewässers mit Schwermetallen entgegensetzen kann. Durch kontinuierliche Zufuhr der Schadstoffe in das Gewässer sind dem "Puffervermögen" der festen Phase allerdings enge Grenzen gesetzt.

LODEMANN stellte bei seiner Untersuchung der Sedimente des Neckars 1973 fest, daß die Schwermetallbelastung des Flußwassers, des Schwebs und Sediments seinerzeit durchschnittlich das Zehnfache der natürlichen Gehalte erreichten. Er führte weiterhin aus, daß eine Selbstreinigung des Wassers durch Adsorbtion der Schwermetalle an Schweb, entgegen der Postulierung von HELLMANN & GRIFFATONG (1969), nicht stattfindet (LODEMANN in ABADIAN, H., 1976, S.1). *

*) HELLMANN schreibt in einer neueren Arbeit (1970 b, S. 46): "die Dekontaminationswirkung der Schwebstoffe nimmt in der Reihenfolge Blei, Kupfer und Zink ab. Da die Dekontaminationswirkung von Metall zu Metall verschieden ist, reicht sie generell nicht zu einer völligen Entgiftung des Wassers aus."

2. Schwermetalle in Sedimenten

Mit abnehmender Fließgeschwindigkeit sinkt die Transportenergie des Flusses. Gröbere Bestandteile der Feststoffe können nicht mehr transportiert werden und lagern sich im Flußbett ab. So werden auch die an die zur Ablagerung gelangenden Feststoffe gebundenen Schwermetalle vorübergehend immobilisiert. Die Fixierung der Schwermetalle im Flußsediment erfolgt im wesentlichen durch adsorptive Bindung und Kationenaustausch an organische Substanzen und Tonmineralen, Mitfällung in Eisen- und Manganoxiden und organokomplexen Bindungen. Es werden dabei von den einzelnen Elementen unterschiedliche Bindungen bevorzugt (vgl. GIBBS 1973).

Nach COTTENIE, A. & KIEKENS, L. (1981) ist die Verteilung der Schwermetalle zwischen der gelösten und der festen Phase sowie ihr Auftreten in ionarer -, komplexgebundener Form von folgenden Faktoren bestimmt:

- "Art und Zahl der Adsorbtionsstellen der festen Bodenphase.
- Konzentration der Liganden, die zur Bildung organomineralische Komplexe fähig sind.
- pH-Wert und Redoxpotential des Systems "Boden/Lösung"".

Die Schwermetalle werden im aquatischen System unterschiedlich transportiert. Während z.B. in der Saar (MEISCH, H. U., REINLE, W. & BIELIG, H. J. 1977) das Element Blei vorwiegend mit dem Schwebstoff transportiert wird, werden die Elemente Cu und Cd dort in etwa gleichen Teilen von der Lösung und von den Schwebpartikeln transportiert. Während

die Transportform in der Feststoffphase für Blei durch Beobachtungen einiger Autoren bestätigt wird, unterscheidet sich die Transportform von Cadmium und Kupfer von Fluß zu Fluß (HELLMANN 1970 b; DE GROOT et al. 1973 in: FÖRSTNER & MÜLLER 1974 S. 109)).

3. Problemstellung

Die Schwermetallbelastung eines Flußsystems setzt sich aus dem soq. "natürlichen background" (Schwermetallgehalte des unbelasteten Systems) sowie den Anteilen aus anthropogenem Eintrag zusammen.

Der Ermittlung des "backgrounds" kommt daher eine große Bedeutung zu.

Da es bislang nicht möglich ist, den anthropogenen Anteil an Schwermetallen vom natürlichen Gehalt im Sediment exakt analytisch zu trennen, wird im allgemeinen versucht, durch Heranziehen von vergleichsfähigen kontaminationsfreien Systemen - sogenannten "background Standards"- den zivilisatorischen Anteil zu ermitteln. In der Literatur wurden bisher i.w. 5 Möglichkeiten in Betracht gezogen, einen geochemischen "background" für das jeweilige zu untersuchende Flußsystem zu ermitteln (vgl. FÖRSTNER & MÜLLER 1974):

1. Tongestein-Standard (Tst.)-Werte nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)

2. Ermittlung des Schwermetallgehaltes von fossilen Flußsedimenten in Tiefenprofilen

3. Hochwassersedimente

4. Rezente Gewässersedimente aus gleichem Bildungs- und Liefergebiet, jedoch aus industrie- und bevölkerungsarmen Gebieten

5. Rezente Gewässersedimente aus wenig belasteten Gebieten

Jede dieser genannten 5 Möglichkeiten ist jedoch nur bedingt als "background"-Wert geeignet.

zu 1) Ein gewisser Vorteil der "Tongestein-Standards" liegt darin, daß sie als einzige den - mit Einschränkungen - präzivilisatorischen Zustand im marinen Milieu repräsentieren und ihr Schwermetallgehalt sich auf die gleiche Fraktion (Schluff- und Tonfraktion) bezieht, wie in der vorliegenden Arbeit (vgl. SCHNEIDER, W. 1976).

Gegen die Verwendung von Tongestein-Standards (nach TUREKIAN & WEDEPOHL 1961) sprechen:

- Die Genese der Tongesteine erfolgte im marinen Bereich, wo Ab- und Anreicherungsvorgänge während der Sedimentation und während der diagenetischen Umwandlungsprozesse anders abgelaufen sein können als bei rezenten Sedimenten.

- Regionale Verhältnisse werden nicht berücksichtigt.

zu 2) Fossile Flußsedimente würden, vor allem im Hinblick auf die nahezu identischen geogenen Parameter, einen geeigneten Standard zur Rekonstruktion der Schwermetallentwicklung während der verschiedenen Sedimentationsphasen darstellen.

Es ist jedoch weder eine Sekundärkontamination, noch eine Remobilisierung der Schwermetalle aus den fossilen Sedimenten durch Sicker- bzw. Grundwasser auszuschließen.

zu 3) Nach HELLMANN & GRIFFATONG 1972 (zitiert in FÖRSTNER & MÜLLER 1974, S.60 f) stellen Hochwassersedimente einen geeigneten Standard für rezente Flußsedimente dar, da in diesen Sedimenten

" der Einfluß von Abwassereinleitungen wegen der günstigen Verdünnung vernachlässigt werden kann und auch die organische Komponente zu Gunsten der anorganischen noch schwach vertreten ist".

Die Untersuchungen von HELLMANN & GRIFFATONG (1971) beziehen sich auf Schwermetallmessungen am Schweb in Abhängigkeit von Abfluß und nicht auf abgelagerte Sedimente (vgl. Kap. 10.).

Ob bei hoher Wasserführung tatsächlich eine Verdünnung - sprich Rückgang der Schwermetallkonzentration - eintritt, ist umstritten. Während MEISCH, H., REINLE, W. & BIELIG, H.-J. (1977,S. 30) nach den Untersuchungen in der Saar von "einem stetig ansteigenden Metalltransport mit den Schwebstoffen" bei hoher Wasserführung (>50m /s) berichten, geben MALLE, K.-G. & MÜLLER, G. (1982, S. 13) an, daß zwar bei hoher Wasserführung die Schwebstofffrachten erheblich höher sind als bei niedriger Wasserführung, die Menge der mitgeführten Metalle aber gleich bleibt.

In diesem Zusammenhang muß jedoch berücksichtigt werden, daß Hochwässer großenteils direkt aus oberflächlich abfliessenden Niederschlägen, Regen und Schnee, gespeist werden. Im Schnee z.B. sind nicht zu übersehende Schwermetallgehalte vorhanden, die einen Verdünnungseffekt wieder kompensieren könnten (vgl. B. REICHEL, 1982 Abb. 34). Auch kann durch die erhöhte Transportenergie während eines Hochwassers Sediment erneut aufgenommen und transportiert werden und damit auch die an das Sediment fixierten Schwermetalle.

zu 4) Rezente Gewässersedimente aus dem gleichen Liefer- und Bildungsgebiet, jedoch weniger zivilisatorisch belastet, stellen eine weitere Vergleichsmöglichkeit dar. Der Vorteil beim Vergleich mit diesen Sedimenten liegt, wie bei den fossilen Sedimenten, in ihrer ähnlichen geochemischen Zusammensetzung mit den zu vergleichenden Proben.

Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß diese Standards von zivilisatorischen Einflüssen völlig verschont geblieben sind. Man denke hierbei z. B. an die flächenhafte Verbreitung von Schwermetallen durch Emissionen von Kraftwerken usw..

zu 5) Derartige Gebiete - wie die afghanischen Seen - sind meines Erachtens als "background" kaum geeignet. Zum einem ist die anthropogene Beeinflussung heute in fast allen Regionen deutlich beobachtbar, zum anderen werden manche Schwermetalle, wie Blei und Cadmium, durch Wind und Niederschläge selbst in entlegene Gebiete transportiert.

Hinzu kommt, daß, wie bei den Tongestein-Standards, diese Sedimente in anderen Milieus gebildet und unterschiedlichen An- und Abreicherungsprozessen unterworfen wurden. Auch ist ein Vergleich nur zulässig, wenn die Sedimente bezüglich ihrer Zusammensetzung ähnlich sind.

4. Geographische und geologische Verhältnisse des Regnitz-Systems

(Überblick)

Das Einzugsgebiet der Regnitz (Abb. 1) und seine tributären Zuflüsse liegen im Bereich Ansbach, Pegnitz (Fränkische Schweiz), Weißenburg und Neumarkt (Oberpfalz).

Abb. 1 Einzugsgebiet der Regnitz

Die Regnitz fließt in N'Richtung durch das Erlanger Stadtgebiet und verläßt die Stadtgrenze nach einer Fließstrecke von ca. 10 km. Im Erlanger Raum münden die Seebach und die Aurach von W und die Schwabach von E in die Regnitz.

Einige Schwermetall-Untersuchungen der vorliegenden Abhandlung betreffen den Dechsendorfer Weiher. Er liegt westlich des Stadtgebietes von Erlangen und ist der größte in einer Reihe künstlich angelegter Weiher, die vom Röttenbach durchflossen werden.

Das Untersuchungsgebiet sowie das Einzugsgebiet der Regnitz umfassen einen Teil des Fränkischen Schichtstufenlandes sowie des Nürnberger Beckens. Die Schichten fallen durchschnittlich mit 1% nach E ein. Das Gelände steigt von W nach E-NE leicht an. (SCHRÖDER, B. 1968).

Da die Gesteine die chemische Zusammensetzung des Gewässers beeinflussen, ist es angebracht, einen kurzen Überblick über die im Einzugsgebiet anstehenden und wasserchemisch wirksamen Gesteine zu geben.

Während im W'Einzugsgebiet der Regnitz die tonig-sandigen Sedimente des Keupers dominieren, überwiegen im E'Einzugsgebiet die karbonatischen Jurasedimente. Daneben treten noch untergeordnet kretazische und tertiäre Ablagerungen auf.

Der Keuper beginnt mit einer Wechselfolge von Ton- und Sandsteinen mit kalkigen Einschaltungen (Lettenkohlenkeuper).

Über dem Hangenden Grenzdolomit wurden gipshaltige, tonreiche Sedimente (Myophorienschichten) und die tonigen Estherienschichten mit dolomitischen Steinmergelbänken sedimentiert. Schilfsandstein, gispführende Tongesteine (Lehrbergschichten), mächtige Sandsteinserien (Blasensandstein, Coburger Sandstein, Burgsandstein) sowie der Feuerletten bilden die Schichtenfolge des mittleren Keupers. Sandig-tonige Ablagerungen des Räts leiten in die überwiegend tonigen Sedimente des Lias über. Über den tonigen Schichten von Lias folgen die sandigen Ablagerungen des Mittleren Juras (Doggersandstein). Die mergelig-kalkigen Sedimente des oberen Juras (Malm) schließen die Schichtenfolge ab.

In den alten Flußtälern wurden während des Quartärs z.T. große Mengen an fluviatilen Sedimenten abgelagert. Diese bilden bevorzugt und besonders ergiebige Grundwasserspeicher (vgl. POLL, K. 1978).

5. Hydrologie des oberflächennahen Grundwassers im Raum Erlangen

(Überblick)

Kommunale Wasserversorgungseinrichtungen sowie zahlreiche private Brunnen fördern Trinkwasser aus den quartären Schichten des Regnitztals. Die größte Wasserentnahme erfolgt durch das Wasserwerk West der Stadtwerke Erlangen. Die quartäre Überdeckung, die die Keuperschichten mit unterschiedlichen Mächtigkeiten überlagert, besteht aus noch nicht diagenetisch verfestigten Sanden und Kiesen mit großer Permeabilität (Der Durchlässigkeitsbeiwert beträgt: $2{,}35 \times 10^{-4}$ m/sec). Die Quartär-Überdeckung ist der Hauptgrundwasserleiter (REICHEL, B. R., 1977; POLL 1981 Tab. 3.2 in: FRANKE & POLL 1981). Die größten Grundwasservorräte der quartären Sedimente befinden sich in verfüllten Reliefs des Ur-Regnitzsystems, den sogenannten "ertrunkenen Tälern".

Mit 49.400.000 m^3 liegt die Gesamtmenge an Grundwasser in den Quartärsedimenten (POLL 1981 S. 36, in: FRANKE & POLL 1981). Durch die Nutzung der günstig gelegenen Quartärgrundwasservorkommen im Regnitztal ist der Erlanger Raum mit dem Rohstoff Wasser vorerst hinreichend versorgt.

6. Anthropogene Belastung des aquatischen Regnitz-Systems mit Schadstoffen im Raum Erlangen

Die Regnitz, bis 1979 ein Gewässer der Güteklasse IV (übermäßig bis stark verschmutzt), wurde durch verschiedene Sanierungsmaßnahmen auf die Gewässergüte III (stark verschmutzt), im Untersuchungsgebiet sogar auf die Gewässergüte II-III (kritisch belastet) angehoben (Wassergütekarte der Bundesrepublik Deutschland, Ausgabe 1980, Stand 1980).

Bei der Bewertung der Gewässergüte wird in der Regel die Schwermetallbelastung nicht berücksichtigt. Über die Belastung der Regnitz und des Grundwassers mit organischen Substanzen berichtet REICHEL (1982) ausführlich in seiner Dissertation. Die Gehalte des Grundwassers und des Regnitzwassers an Cd, Pb und Cu liegen nach seinen Untersuchugen im allgemeinen nicht oder nur unwesentlich über dem weltweiten Durchschnitt weitgehend unbelasteter Wässer (REICHEL 1982, S. 92).

Die von mir untersuchten Sedimente aus der Regnitz weisen demgegenüber Werte auf, die nach der Gliederung von MÜLLER (1981) mit Cd und Cu "stark bis übermäßig" und mit Pb "stark" belastet sind. Es ist daher wichtig, diesen Unterschied zu erläutern und seine möglichen Ursachen zu deuten. Zunächst muß bemerkt werden, daß Schwermetallgehalte einmal im Wasser, dann im Sediment bestimmt wurden. Des weiteren kann darauf hingewiesen werden, daß der Schwermetallgehalt in feinkörnigen Sedimenten bis zu 100.000 mal höher liegen kann als in dem sie umgebenden Wasser. FÖRSTNER & MÜLLER (1974 S. 51) berichten: "Würde man in einer statistischen Analyse aus 92 Einzelmessungen im Wasser des

Neckars die Extremwerte eleminieren, würden sich die Durchschnittswerte kaum von den Normalwerten unbelasteter Gewässer unterscheiden." Des weiteren spiegeln die gemessenen Schwermetallgehalte des Wassers im wesentlichen Momentaufnahmen wieder, die, bedingt durch episodische Einleitungen, sehr schwanken können.

Schwermetallgehalte im Flußwasser können dennoch mit denen des Sediments nicht verglichen werden. Sie haben einerseits nicht die gleiche Bezugsgröße, andererseits kann das strömende Flußwasser nur über eine kurze Zeit der Passage Schwermetalle aufnehmen. Sedimente dagegen haben die Möglichkeit, aus dem Wasser entsprechend ihrer Aufnahmekapazität und der angebotenen Lösungsfracht Schwermetalle zeitlich zu integrieren bzw. kontaminierte Feststoffe zu akkumulieren. Die Aufnahme von Schwermetallen aus dem Wasser in das Sediment, also seine "Reinigungskraft", ist von Fluß zu Fluß unterschiedlich und wird von verschiedenen Faktoren gesteuert. Hiervon sind zu nennen:

- Fließgeschwindigkeit des Wassers und die damit verbundene mechanische Transportenergie von Schwebeteilchen

- Gehalt des Flußwassers an natürlichen und an anthropogenen organischen Komplexbildnern und Adsorbentien

- pH-Wert des Wassers

- Eutrophierungsgrad des Flusses

- Morphologie des Flußbettes

- Fauna und Flora des Flußsystems, z.B. Bewuchs mit Röhrricht

REICHEL, B. (1982) hat an den Schweb adsorbierte Schwermetalle von den im Wasser gelösten mittels Membranfiltration abgetrennt und untersucht; Tonminerale und größere Schwebpartikel werden bei dieser Methode im Filter zurückbehalten. Die von ihm im Regen- und Grundwasser -aufgrund niedriger Schwermetallanteile- ermittelten Schwermetallkonzentrationen kommen dem Gesamtmetallgehalt sehr nahe; ferner weist er besonders daraufhin, daß der Gesamtgehalt der Schwermetalle im Regnitzwasser -aufgrund von hohem schwermetallbeladenen Schwebanteil- um ein Vielfaches höher anzusetzen sei (vgl. REICHEL, B., 1982 S. 36).

Außerdem bleibt noch zu klären, ob wirklich alle organo-metallischen Verbindungen des mit organischen Substanzen sehr stark verschmutzten Regnitzwassers durch Ansäuern und UV-Bestrahlung zerstört und so die an sie gebundenen Schwermetalle freigesetzt werden. Bekannt sind u.a. sehr stabile Huminsäure-Kupfer-Komplexe, die einer polarographischen Messung nicht zugänglich sind.

Die Verschmutzung der Regnitz im Ballungsraum Erlangen-Nürnberg ist primär eine Folge der intensiven Nutzung des Regnitzraumes. U.a. sind Industrie, Landwirtschaft sowie das Verkehrsnetz und nicht zuletzt die kommunalen Abwassereinleitungen die Ursache. Nach KERSCH (1981, S. 59 in: FRANKE & POLL 1981) sind hauptsächlich die zu wenig verdünnten Abwasssereinleitungen der Klärwerke Nürnberg, Fürth, Vach und Erlangen in die Regnitz für die mangelhafte Gewässergüte verantwortlich.

Zusätzlich führen die Warmwassereinleitungen des Heizkraftwerkes Frauenaurach zu einer Erwärmung des Regnitzwassers, was letztlich eine vermehrte Algen- und Bakterienbildung zur Folge hat (vgl. POLL in: FRANKE & POLL 1981). Zunächst aber tritt unterhalb bzw. an der Einleitungsstelle - wie etwa am Großkraftwerk Franken II - ein Wärmeschock auf, der Bakterien abtötet. Dadurch wird Biomasse erzeugt, denn zunächst fehlen abbauende Bakterien.

7. Durchführung der Untersuchungen

7.1. Probennahme

Aus zwei unterschiedlich belasteten Gebieten - Regnitzbett und Hochwasserbereich - wurden im Frühjahr 1980 Sedimentproben entnommen. Sedimentproben aus dem Dechsendorfer Weiher, entnommen und konserviert von Herrn Prof. Dr. Poll (1976), wurden freundlicherweise für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die meisten Sedimentproben der Regnitz stammen aus dem Regnitzarm an der Wöhrmühle (siehe Abb. 2 und 3).

Die Sedimentproben aus den Hochwasserbereichen der Regnitz wurden aus der Nähe dieses Regnitzarmes, nach dem Rückgang des Frühjahrshochwassers entnommen. Im Frühjahr 1982 wurden an den gleichen Lokalitäten weitere Proben entnommen.

Die Probennahme erfolgte mit Hilfe eines "DACHNOWSKY Samplers" bzw. mit einem kleinen Plastikspaten. Die so entnommenen Proben wurden in Plastikbehälter gefüllt und im Labor zum Trocknen in der Luft ausgelegt.

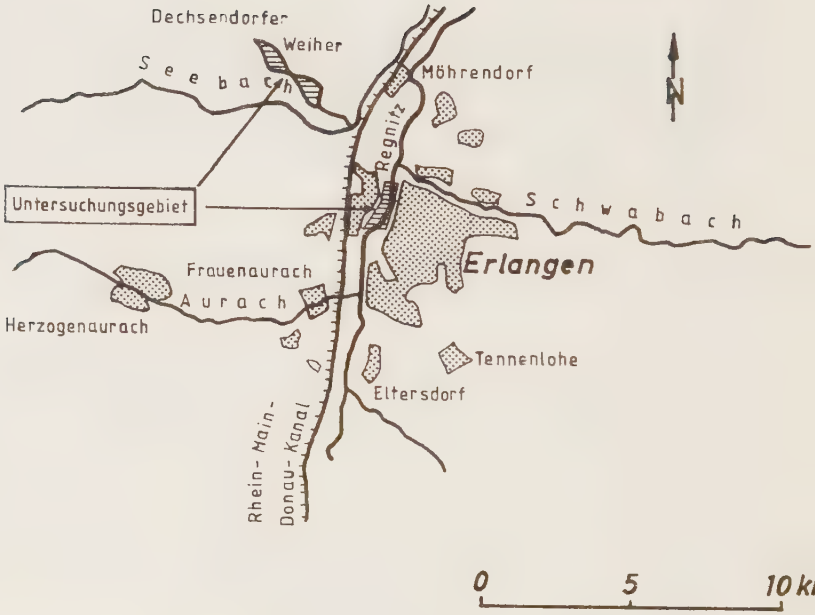


Abb. 2 Lage des Untersuchungsgebietes

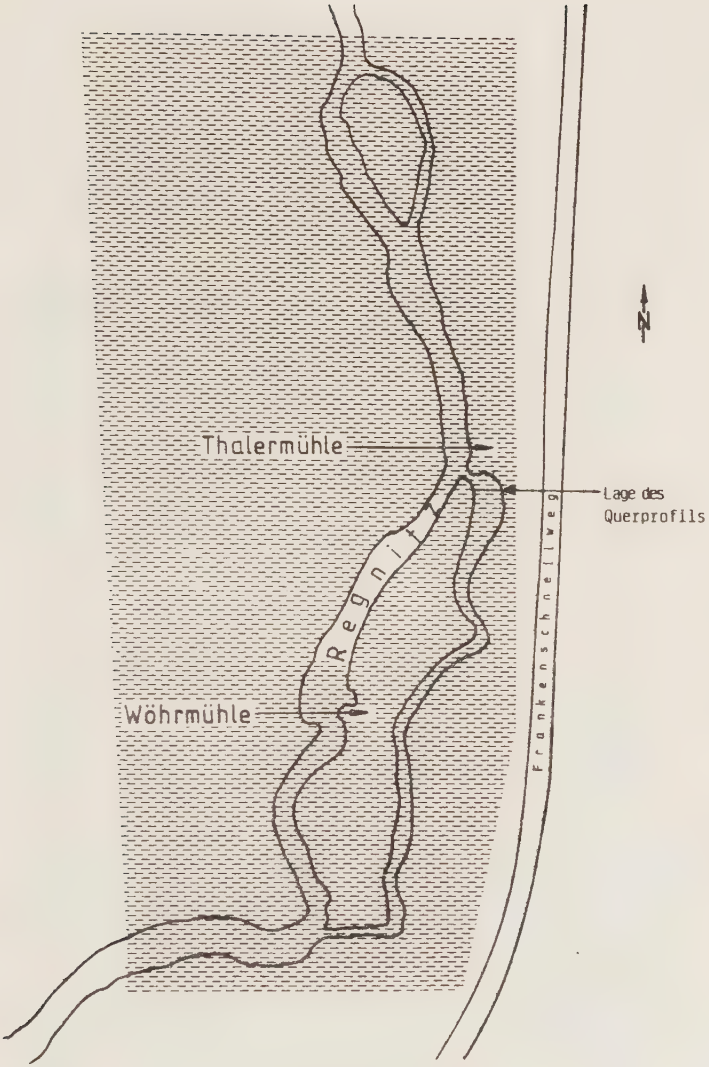


Abb. 3 Untersuchungsgebiet Regnitztal

7.2. Bestimmung der Schwermetallgehalte

7.2.1. Grundsätzliche Betrachtung der Schwermetall-Analytik an rezenten Flußsedimenten

Die Anreicherung von Schwermetalle in Flußsedimenten wird, wie an anderer Stelle ausführlich dargelegt, u. a. durch die Beschaffenheit der Sedimentmatrix wesentlich mit beeinflußt. Je nach Zusammensetzung eines Sedimentes können bei gleicher Schwermetall-Exposition die resultierenden Schwermetallgehalte im Sediment um mehrere Magnituden variieren. Es genügt also nicht, ein Sediment aufzuschließen und den gesamten Schwermetallgehalt genau zu bestimmen. Mag die Messung der Schwermetalle noch so exakt sein, sie leistet zur Beurteilung der Schwermetall-Belastung der Umwelt keinen wesentlichen Beitrag. Erst die Einbeziehung sedimentogener Parameter und evtl. "präparative Vereinheitlichung" der Ausgangsproben kann hier weiterhelfen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit Wert auf eine genaue Messung der Schwermetall-Gehalte gelegt wurde, stehen evtl. Meßfehler von einigen Prozenten in keinem Verhältnis zu den Wertevariationen, die allein durch die sedimentogene Beschaffenheit des Ausgangsmaterials hervorgerufen werden. Es ist aber Ziel dieser Arbeit, einige Aspekte des Matrixeinflusses in Sedimentproben auf deren Schwermetall-Gehalte darzulegen.

7.2.2. Wahl der Analysenmethode

Die Wahl der Analysenmethode muß einerseits der Forderung nach Exaktheit gerecht werden, andererseits sind der Wahl der Analysentechnik häufig technische bzw. finanzielle Grenzen gesetzt. Deshalb muß in der Regel ein Kompromiß eingegangen werden, der der jeweiligen Fragestellung entsprechend zuverlässige Anlaysenergebnisse liefert, ohne dabei ein nicht mehr vertretbares Maß an zeitlichem und technischen Aufwand anzunehmen. In der Praxis bedeutet dies, daß in vielen Fällen auf Analysengänge zurückgegriffen wird, die im jeweiligen Wirkungsbereich des Analytikers technisch durchführbar (Verfügbarkeit technischer Hilfsmittel) und auch als hinreichend zuverlässige Methode üblich sind.

Gelegentlich avancieren technisch sehr aufwendige Methoden (z. B. AAS) regelrecht zur Standardmethode, obwohl andere, einfachere und billigere Analysenmethoden häufig ebenso gute Ergebnisse liefern. Neben sogenannten "direkten Methoden" (z. B. Neutronenaktivierung, Röntgenfluoreszenz) stehen dem Analytiker häufig nur naßchemische Methoden zur Auswahl. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß durch das für naßchemische Analysenmethoden notwendige Inlösungbringen der festen Phase (Aufschluß der Sedimentproben) die Elementkonzentrationen in der Meßlösung schließlich - durch die zwangsläufig hierbei erfolgende Verdünnung - um den Faktor 200 bis 1000 vermin-

dert gegenüber der ursprünglich in der Probe vorhandenen Konzentrationen anzutreffen sind. Da Schwermetalle, wie z. B. Blei und Cadmium, in Sedimentproben teilweise bereits in Konzentrationen von unter 1 ppm vorliegen, sind in den Aufschlußlösungen Konzentrationen oft noch unter 1 ppb zu messen, so daß für eine Messung ohne Voranreicherung in den vorliegenden Probenlösungen viele Methoden ausscheiden, die im ppm-Bereich zu hervorragenden und schnell zu ermittelnden Ergebnissen führen. Anreicherungsmethoden, wie z. B. solche mit organischen Komplexbildern, erhöhen einerseits den analytischen Aufwand, bergen andererseits durch das vermehrte Handling und den zusätzlichen Einsatz von Reagenzien weitere Kontaminationsmöglichkeiten in sich.
Die Richtigkeit der Analysenergebnisse wird dann weniger durch eine exakte Messung als durch die Sorgfalt bei der Probenaufbereitung beeinflußt. Manche empfindlichen Methoden (z. B. AAS mit Graphitrohr, Schlaufentechnik) sind sehr von der Probenmatrix abhängig und erfordern oft deshalb Extraktionsschritte bzw. Matrixangleichungen mit derselben Problematik wie vorstehend genannt.

Aufgrund der oben diskutierten Grundlägen und Probleme wären für die Schwermetallanalyse von Sedimenten folgende Nachweismethoden in Erwägung zu ziehen:

a) AAS-Graphitrohr mit Zeeman-Kompensation
b) Anodic-Stripping-Voltammetry

zu a)
Die Zu Beginn der analystischen Arbeit noch relativ neue AAS mit Zeeman-Kompensation war am Institut noch nicht verfügbar.

zu b)
Folgende Überlegung führten schließlich zur Messung der Schwermetallgehalte am Polarographen, wobei das Gerät im ASV-Mode betrieben wurde:

Vorweg muß gesagt werden, daß in den letzten Jahren das elektrochemische Equipment einen rasanten Fortschritt erfahren hat. Präzise analoge Halbleiter, größtenteils hoch integriert, und einfache elektronische Digitalisierungsmöglichkeiten von Meßparametern und die damit erfolgte Teilautomatisierung führten zur Entwicklung von unkomplizierten und kostengünstigen Geräten, die auch, bedingt durch Fortschritte auf dem Gebiet der Elektrodenkonstruktion, relativ komfortabel wurden.

Vorrangig für die Wahl der Anodic Stripping Voltammetry war jedoch die simultane "saubere" und selektive Anreicherungsmöglichkeit der Elemente Cd, Pb, Cu als Amalgam mit anschließender direkter Meßwertbildung ohne jedes weitere Handling an den Proben. (s. hierzu auch REICHEL, REICHEL & POLL, 1981). Meßgeräte, Elektroden und Quecksilberfilm können entsprechend vorgereinigt werden. Weitere Kontaminationsquellen kommen nicht hinzu, so daß auch von dieser Seite Vorzüge bezüglich der ASV-Methode zu erwarten wären. Über die Durchführung der Analysen s. Punkt 7.2.4.

7.2.3. Aufschluß der Proben

ASV ist, wie alle elektrochemischen Methoden, eine naßchemische Analysenmethode. Dies bedingt für die SM-Bestimmung eine Umsetzung der zunächst festen Sedimentproben in ein wasserlösliches Reaktionsprodukt unter Zuhilfenahme von geeigneten Reagenzien.
Bei der ASV wird nach vorangegangener elektrolytischer Anreicherung an einer Arbeitselektrode der Elektronenübergang (elektrischer Strom) der von der Elektrode in die Lösung übergehenden Elemente (Oxydation) bei einem durch Probenspezies, Elektrolytzusammensetzung und Elektrodenmaterial vorgegebenen elektrischen Potential gemessen und ausgewertet. Dabei haben Elektrodenmaterial und Matrix einen wesentlichen Einfluß hinsichtlich Geschwindigkeit und Potential auf den Elektronenübergang zwischen Arbeitselektrode und Depolarisator (= zu messendes Ion). Der Einfluß der Matrix wirkt einerseits über die Spezies des Depolarisators (organisch oder anorganisch komplexierte Ionen) sowie über in der Regel vorhandene Koionen, wobei Komplexierungen die Potentiale in kathodische Richtung verschieben. Der Analytiker muß eine Lösungsmatrix anstreben, die reversible Elektronenübergänge zwischen Depolarisator und Elektrode im durch das Elektordenmaterial mitbestimmten möglichen Meßbereich ohne Überlappung der interessierenden Redoxpotentiale zuläßt. Organische Komplexbildner, die bereits in den vorliegenden Umweltproben in Form von Huminsäure, Fulvosäure und anthropogenen eingeleiteten Komplexbildern vorliegen, wirken sich in der Regel ungünstig auf die Messung aus und sollten deshalb beim Aufschluß mit zerstört werden (siehe GEISLER, 1981).

Im Hinblick auf die nur sehr geringen Konzentrationen der in der Probe vorhandenen Schwermetalle und auf die zu erfolgende Meßmethode sind an den Aufschluß folgende Forderungen zu stellen:

1. Inlösungbringen sämtlicher mineralischer Komponenten

2. Zerstörung organischer Verbindungen und Freisetzung evtl. daran gebundener Schwermetalle

3. Vermeidung der Zugabe solcher Reagenzien in die Probe selbst, die die spätere Analyse stören können und wieder entfernt werden müßten

4. Keine Verluste der zu analysierenden Elemente (BORTLISZ, 1973)

5. Keine Kontamination durch die verwendeten Elemente

6. Keine Kontamination durch das Aufschlußgefäß selbst

7.2.3.1. Aufschlußapparatur

Dieser Forderungskatalog führte schließlich zu einer Aufschlußmethode nach WOOLLEY (1975), die an unserem Institut modifiziert wurde und mit gutem Ergebnis im Einsatz ist. (s. hierzu TSCHÖPEL & TÖLG, 1978, sowie REICHEL, REICHEL & POLL, 1981).
Bei dieser Methode handelt es sich um ein geschlossenes Aufschlußsystem mit Teflooninnenteilen, so daß Proben und Aufschlußreagenzien nur mit dem weitgehend

chemisch inerten Teflon in Berührung kommen und Kontaminationen durch die Aufschlußapparatur selbst auf ein Minimum reduziert werden. Durch die besondere Konstruktion des verwendeten Autoklaven (s. Abb. 3a), wird ebenso die Kontamination der Proben durch Einschleppen von Schwermetallen mit den Aufschlußreagenzien eingeschränkt, da die Proben nur mit Dämpfen der Aufschlußreagenzien in Kontakt kommen. Da sich beim Abkühlen der Aufschlußapparatur zunächst ein Temperaturgefälle von innen nach außen einstellt, kondensieren die Säuredämpfe in der außen gelegenen ringförmigen Säurekammer, während die Probe selbst weitgehend trocken bleibt.

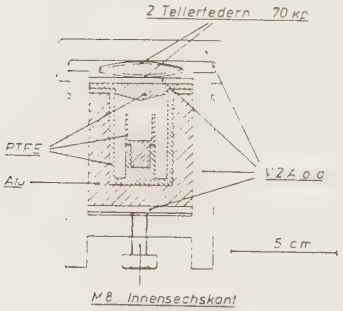


Abb. 3a Aufschluß-Gefäß nach WOOLLEY, (1975) modifiziert.

Anhand einer Pb-Standard-Lösung wurde die Aufschlußapparatur im Hinblick auf die Pb-Wiederfindungsrate überprüft. Hierzu wurden 20 ml einer 1000 ppm $PbNo_3$-Standardlösung in den Probeeinsatz pipettiert. In die Säurekammer wurden dabei 5 ml HNO_3 + 3 ml H_2SO_4 gegeben.
Nach 2 Stunden Aufschlußdauer bei 150 °C wurde mit Bidest das nunmehr trockene Probengefäß ausgespült und die Probe in ein 25 ml Quarzglas-Meßkolben überführt. Die polarographische Messung erbrachte einen Wert von 19,7 mg Pb. Dies entspricht einer Wiederfindungsrate von 98,5 %.

7.2.3.2. Aufschlußprozedur

Für diese Arbeit waren Proben mit sehr unterschiedlichen Gehalten an organischen Stoffen aufzuschließen. Vorversuche haben schließlich ergeben, daß es gerade bei solchen Proben mit relativ hohen Gehalten an organischen Substanzen günstiger ist, zunächst einen Aufschluß mit HNO_3 durchzuführen und dann nach Auswechseln der Aufschlußsäuren, den eigentlichen Silikataufschluß auszuführen.

Die Arbeitsschritte im einzelnen:

- ca. 50 mg getrocknetes und gesiebtes Probenmaterial (≤ 65 µm) wird in dem Probenbehälter eingewogen.

- In die Säurekammer wird eine Säuremischung, bestehend aus Salpetersäure (65%ig) und Schwefelsäure (96%ig), im Verhältnis 5:2 (ca. 7 ml) gegeben.

- Der Aufschluß erfolgt dann bei 150 °C (12 h).

- Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (ca. 3 h an Luft) ist der Aufschluß der organischen Bestandteile beendet.

- In einem 2. Gang wird mit einer weiteren Säuremischung, bestehend aus Flußsäure (40%ig), Salpetersäure (65%ig) und Schwefelsäure (96%ig) im Verhältnis 3:4:1 gearbeitet, um die Silikate aufzuschließen.

- Bei 110 °C (10 h) erfolgt so der vollständige Aufschluß der Silikate und eventuell noch vorhandener organischer Reste.

- Nach dem Abkühlen wird der meist trockene Probenrückstand in einen Quarzkolben überführt, mit Aquatridest aufgefüllt und im Ultraschallbad dessen Lösung beschleunigt.

7.2.4. Durchführung der Schwermetallmessung am Polarographen

Allgemeinkenntnisse der polarographischen Methoden werden vorausgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf spezielle Probleme eingegangen werden.

7.2.4.1. Beschreibung der angewandten Analysenmethode

Eine normale pulspolarographische Messung der Aufschlußlösung war aus folgendem Grund nicht durchführbar:

Zur Messung polarographischer Stufen müssen die Redoxpotentiale der in der Probenlösung vorliegenden Ionen separierbar sein. Die Tatsache allein, daß in der Probenmatrix Koionen bis zu einem millionenfachen Überschuß vorliegen, würde eine normale pulspolarographische Auswertung noch nicht stören, wenn sich nicht in einigen Fällen, wie z. B. beim Eisen, die Potentiale der zu analysierenden Koionen mit deren Potentialen überlagern. Gepaart mit den sehr niedrigen Konzentrationen der zu analysierenden Elemente führt dies zu nicht mehr auswertbaren I/U-Kurven.

Tab. 1 Löslichkeit der Metalle in Quecksilber (aus NEEB 1969)

Elemente	Löslichkeit (Gew.-%)
Ag	gut löslich
Al	0,002
As	schlecht-nicht löslich
Au	0,13
Bi	0,1
Cd	gut löslich
Co	1×10^{-6}
Cr	5×10^{-6}
Cu	0,002-0,003
Fe	$0.1\text{-}1 \times 10^{-5}$
Ga	0,3-1,3
Ge	1×10^{-4}
In	1,2-1,3
La	0,009
Mn	$1{,}2 \times 10^{-3}$
Ni	$4{,}8 \times 10^{-5}$
Pb	1-2
Sb	$2{,}4 \times 10^{-4}$
Sn	0,6-1
Tl	gut löslich
U	10^{-4}-10^{-5}
Zn	2

Alkalimetalle: Li-Na-K-Rb	0,04 - 0,6 - 0,4 - 1,2
Erdalkalimetalle: Mg-Ca-Sr-Ba	0,3 - 0,3 - 1,2 - 0,3
Platinmetalle: Pt	0,1

Tabelle 1 zeigt die Löslichkeit verschiedener Metalle in Quecksilber (nach NEEB, 1969). Unter allen Elementen, deren Halbstufenpotentiale zwischen Zink und Kupfer liegen, weisen Cadmium, Blei, Zink und Kupfer recht gute Löslichkeiten auf, während andere Metalle, wie z. B. das störende Eisen, 100- bis 1000-fach weniger löslich als z. B. Kupfer und ca. 1000000-fach weniger löslich ist als Blei. Die genannten drei Elemente Cadmium, Blei und Kupfer können also unter den gewählten Analysenbedingungen durch elektrolytische Reduzierung und Amalgamierung im Quecksilber um einige Magnituden gegenüber deren Konzentrationen in der Probelösung angereichert werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß auch Thallium in diesem Potentialbereich mit abgeschieden und amalgamiert wird (Überlappung mit dem Cadmiumpeak), daß jedoch seine Konzentration in der Regel nur 1 % des Cadmiumgehaltes beträgt und deshalb unberücksichtigt bleiben kann. Durch die vollständige Amalgamierung von Blei, Cadmium und Kupfer können sie auch quantitativ wieder elektrolytisch oxydiert werden. Dabei fließt ein gegenüber dem Anreicherungsvorgang um einige Größenordnungen höherer Grenzstrom. Dies hat saubere und gut reproduzierbare I/U-Kurven (vgl. Abb. 3b) der Elemente Blei, Cadmium und Kupfer ohne Störungen von z. B. in der Lösung vorhandenem Eisen zur Folge. Bei dieser inversen Methode müssen keine weiteren Reagenzien zugegeben werden. Der allgemeine Lösungsinhalt der Aufschlüsse und noch vorhandene Kondensationsreste der Aufschlußsäuren reichen als Leitelektrolyt aus, so daß Kontaminationsgefahren durch Zugabe weiterer Reagenzien

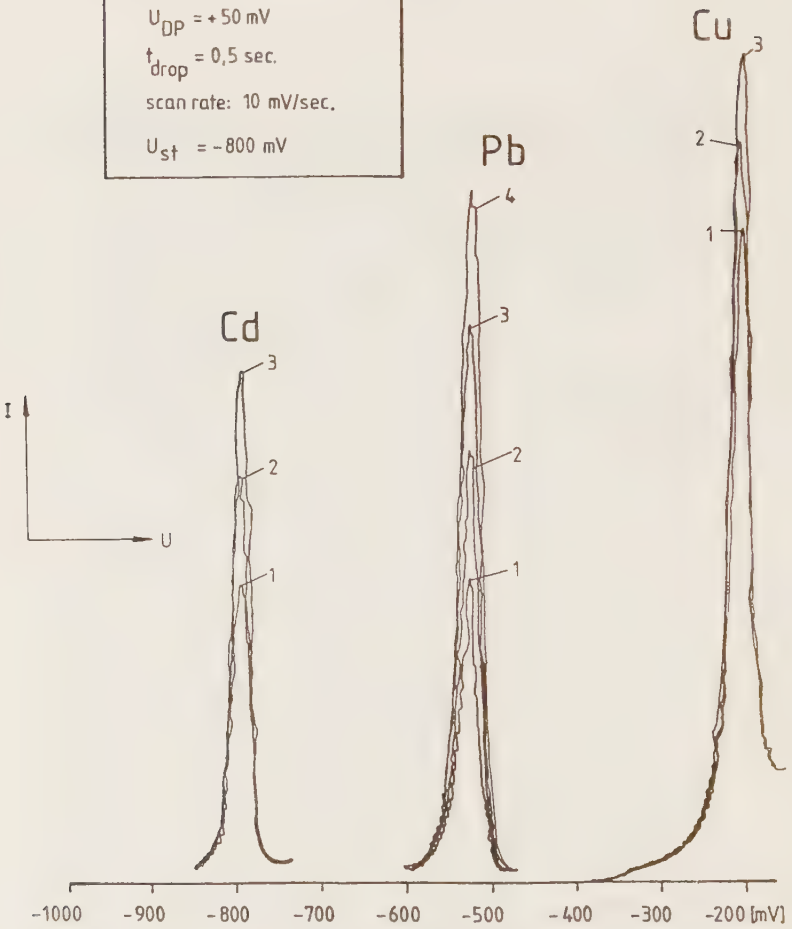


Abb. 3c Typische I/U-Kurven der Elemente Cadmium (a), Blei (b) und Kupfer (c)

1. Originalpeak
2. 1. Aufstockung
3. 2. Aufstockung
4. 3. Aufstockung

(Meßparameter siehe Text)

ausgeschlossen sind.
Als Arbeitselektroden mit Amalgamierungsmöglichkeit sind folgende Elektrodentypen gebräuchlich:

1. Stationäre Hg-Tropfen-Elektrode (Kemula-Elektrode)
2. Kohlepaste-Elektrode
3. Glassy-Carbon-Elektrode

Versuche mit der zum Zeitpunkt der Arbeit verfügbaren Kemula-Elektrode der Firma Metrohm brachte für Routineanalysen zu viele Störungen. Auch erwies sich der Einsatz einer nichtrotierenden Glassy-Carbon-Elektrode als nicht optimal. Sehr gute Ergebnisse hingegen ließen sich mit einer rotierenden Glassy-Carbon-Elektrode der Firma Metrohm erzielen, wobei die elektrolytische Abscheidung des Quecksilberfilms (Plating) nicht - wie vielfach vorgeschlagen - in situ, sondern aus einer extra hergestellten Quecksilbernitratlösung vor der Analyse erfolgte. "In-Situ-Filme" führen zu weniger reproduzierbaren Werten.

7.2.4.2. Eingesetzte Analysengeräte und Meßbedingungen

Die Analysen wurden mit einem Metrohm Polarecord (E 506) in Kombination mit Polarographieabstand (E 505) durchgeführt. Die Zeitsteuerung von Anreicherungs- und Strippingphase erfolgte durch einen VA-Kontroller (E 608). Als Arbeitselektrode diente eine rotierende Glassy-Carbon-Elektrode (s. 7.2.2.1.).

Zur Optimierung der Meßbedingungen wurden mehrere Vorversuche durchgeführt, wobei allgemeine Erfahrungen in unserem Laboratorium die Ausgangssituation darstellten. Bezüglich Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit wurde schließlich mit folgenden Meßbedingungen gearbeitet:

- Anreicherungspotential -800 mV gegen Ag/AgCl-Elektrode
- Pulshöhe +50 mV, Pulsabstand 0,4 s
- Scanrate 40 mV/s
- Die Empfindlichkeit des Meßverstärkers wurde für die jeweiligen Segmente der gemessenen Signale angepaßt.
- Die Anreicherungszeit (t_{dep}) wurde den Konzentrationen der Proben angepaßt udn reichte von 10 bis 200, wobei nach dieser Zeit der Rührermotor abgeschaltet wurde und noch eine Beruhigungsphase von 20 s eingelegt wurde.
  Das Meßvolumen betrug jeweils 5 ml.
  Einstellung der Gezeiten.

7.2.4.3. Elektrodenpräparation

Bezüglich des Aufbringens eines Quecksilberfilms, der eigentlich kein Film ist, sondern eine Schicht feinster Quecksilbertröpfchen, können folgende Erfahrungen wiedergegeben werden:

Die Politur der Elektrodenoberfläche ist von entscheidender Bedeutung. So wurde Micorpolish-Linde D eingesetzt, da es noch kleinere Korngrößen aufweist, als das seinerzeit von der Firma Metrohm gelieferte Polierpulver.

Abgeschieden wurde der Film aus einer Hg-Nitrat-Lösung (100 ppm Hg) bei einem Potential von - 800 mV (gegen Ag/AgCl). Die Abscheidungsdauer, während der gerührt wurde (Magnetrührer) betrug 200 s. Die Haltbarkeit eines Filmes kann wesentlich verbessert werden, wenn der erste Film mit weichem Papier verrieben und ein neuer Film abgeschieden wird. Mit so präparierten Filmen können wiederholt reproduzierbare Messungen gefahren werden.

7.2.4.4 Durchführung der Messung

In das mit HNO_3 verd. gereinigte Probengefäß aus Teflon werden 5 ml (5 x 1 ml Mikropipette) pipettiert.

Nach Verschluß des Probengefäßes wurde evtl. vorhandener O_2 aus der Probe mit N_2 ausgetrieben (5 min.). Vorversuche haben gezeigt, daß bei den kleinen Probenvolumina nach 5 Min. Dearation keine Signalbeeinflussungen durch O_2 zu verzeichnen sind.

Zur Konditionierung der Elektroden wurden zunächst einige Dummy-Sweeps gefahren. Nach 1 - 2 Messungen sind die Meßwerte in der Regel reproduzierbar.

Nach jeweils 2 Replikationen wurde 2mal mit Standardlösung aufgestockt. Verwendung fand eine Abimed-Mikropipette mit variablem Volumen von 5 - 25 ml. Diese ist insofern günstig, als man das Aufstockvolumen der jeweiligen Probensignalhöhe gut anpassen kann. Bei Addition von so kleinen Volumina (bis 25 ml) tritt bei einem Probenvolumen von 15 ml bei 3 Standards und 3 Aufstockungen eine maximale Verdünnung von ca. 2 Promille ein, welche weder die Probenmatrix verändert, noch bei der späteren Konzentrationsberechnung berücksichtigt werden muß.

Während der Anreicherungsphase gehen Metall-Ionen aus der Probelösung in das an der negativ geladenen Arbeitselektrode befindliche Quecksilber unter Aufnahme von Elektronen über. Der Massenfluß wird hierbei u. a. durch das elektrische Potential zwischen der Arbeitselektrode (in diesem Falle der Quecksilberfilmelektrode) und der Probenlösung, durch deren Temperatur, durch die Viskosität der Probenlösung, durch in der Lösung befindliche Koionen sowie durch die Bewegung der Lösung (z. B. rühren) und im wesentlichen jedoch durch die Konzentration der Probeionen als solche (Depolarisator) gesteuert. Der gesamte Betrag des abgeschiedenen Depolarisators setzt sich aus der Dauer der Elektrolyse und dem Fluß des Depolarisators zusammen. Während die den Fluß steuernden Parameter z. T. vom Analytiker weniger frei wählbar sind, besteht doch eine große Varibilität in der Anreicherungszeit. Hierfür gibt es vier Bedingungen, die die Wahl der Anreicherungsdauer bestimmen:

1. Der Quecksilberfilm hat eine beschränkte Lösungsmöglichkeit für die jeweiligen Elemente (s. Tab. 1). Bei längerer Analysendauer kann daher der Linearitätsbereich überschritten werden.

2. Durch die Entfernung von Depolarisator aus der Probelösung wird dessen Konzentration dort geringer und dadurch der Massentransport des Depolarisators zur Arbeitselektrode vermindert, so daß besonders bei kleinen Volumina eine Verlängerung der Analysendauer nur wenig mehr Depolarisator zur Abscheidung bringt.

3. Zu kurze Anreicherungszeiten führen zu nicht mehr auswertbaren I/U-Kurven

4. Überlange Anreicherungszeiten führen evtl. zu Veränderungen der Quecksilberfilmelektrode und zu wenig reproduzierbaren Ergebnissen.

Bei einer In-Situ-Präparation der GCE (Glassy-Carbon-Elektrode) muß das Hg-Salz in die Probenlösung gegeben werden. Für spurenanalytische Messungen ist diese Vorgehensweise bezüglich der Einschleppungsgefahr von Kontaminanten nicht anzuraten, da Reagenzien so hohen Reinheitsgrades, wie hierfür erforderlich, kaum erhältlich sind. Demgegenüber bietet die separate Hg-Film-Präparation den Vorteil einer anschließenden elektrolytischen Reinigung (Stripping).

7.2.5. Fehlerbetrachtungen; statistische und systematische Fehler

Die Richtigkeit von Analysenergebnissen muß der jeweiligen Fragestellung gerecht werden. Ziel der vorliegenden Schwermetalluntersuchungen an Flußsedimenten war es, weniger die Absolut-Gehalte dieser Elemente, als deren zeitliche und räumliche Variationen sowie die Mechanismen, die zu solchen Variationen führen, zu untersuchen. Es muß also für die hierfür erforderliche Analytik mindestens eine Genauigkeit gefordert werden, die Ergebnisse produziert, welche trotz unvermeidbarer Analysenfehler nach statistischer Verarbeitung die vorher genannten Variationen noch eindeutig erkennen und möglicherweise quantifizieren lassen. Deshalb sollte die Fehlerminimierung nicht zum Selbstzweck werden, sondern sie ist bei jedem Schritt in der analytischen Vorgehensweise im Hinblick auf die Fragestellung zu überdenken bzw. zu überprüfen. Daß hierfür gewisse Regeln der Spurenanalytik grundsätzlich Beachtung finden müssen, bedarf keiner Diskussion.
In nachfolgender Aufstellung werden im Analysengang mögliche Fehlerquellen aufgelistet. Auf einzelne spezielle Probleme wird dann später eingegangen:

Fehlermöglichkeiten

1. Probennahme und Vorbereitung
2. Einwaage
3. Blindwerte/Verluste
4. Auffüllen des Meßkolens
5. Abpipettieren des Meßvolumens
6. Fehler beim Pipettieren des Standards
7. Meßfehler durch falsche Standards
8. Ungenauigkeiten der Meß- und Registriereinrichtung (u. a. Nichtlinearität, Noise)
9. Ungenauigkeit der elektrochemischen Analysenprozesse als solche
10. Inlinearität der Eichkurve nach Standardaddition
11. Kein quantitativer Umsatz des Depolarisators
12. Fällungen in der Probelösung
13. Ungenauigkeiten bei der graphischen Auswertung
14. Veränderung an Elektroden, von Temperatur und Viskosität der Meßlösung.

7.2.5.1. Statistische Fehler

Da für die anzustellenden Betrachtungen Variationen der Schwermetallgehalte den Ausschlag geben, ist in erste Linie die Reproduzierbarkeit der Analyse von Bedeutung, weniger deren absolute Gehalte, so daß z. B. manche systematischen Meßfehler - wie die einer Waage, die bei allen Proben verwendet wurde - die Interpretation der Meßer-

gebnisse im Hinblick auf die Fragestellung nicht wesentlich beeinflussen. Eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit bei allen Proben ist auch deshalb angebracht, um evtl. einmalig auftretende Fehler (meistens Handlingfehler) zu erkennen. Aus diesem Grunde wurden alle Analysen dreifach durchgeführt. Ausreißer können leicht erkannt und eliminiert werden. Wenn möglich, wurde eine neue Analyse nachgeholt. Bei den für die Statistik verwendeten Analysendaten handelt es sich um errechnete Mittelwerte, nach Elimination von Ausreißern.

7.2.5.2. Systematische Fehler

Neben statistischen Fehlern, die leicht anhand der Reproduzierbarkeit zu überprüfen sind, bergen Analysenverfahren, die mehrere Arbeitsgänge umfassen, auch eine größere Gefahr von systematischen Fehlern. Diese können in der Regel leicht durch Vergleich mit geeigneten Referenzproben erkannt werden. Wenn solche, wie im vorliegenden Falle, nicht zur Verfügung stehen, müssen mögliche systematische Fehler durch Betrachtung bzw. Überprüfung einzelner Analysenschritte erkannt werden. Hierzu wurden zunächst Blindwerte überprüft und die verwendeten Mikropipetten durch wiegen des Pipettiervolumens kontrolliert.

Da, wie bereits erwähnt, für die Fragestellung dieser Arbeit in erster Linie die Vergleichbarkeit der Analysenwerte untereinander gegeben sein mußte, war es sinnvoll, durch Inlinearität hervorgerufene Fehler dadurch zu überprüfen, daß mit unterschiedlichen Einwaagen gearbeitet wurde. Als Ergebnis stellte sich heraus, daß neben einer statistischen Streuung keine Tendenzen erkennbar waren, so daß Inlinearitäten ausgeschlossen werden konnten. Somit können die Analysenergebnisse als untereinander vergleichbar angesehen werden.

Zur Beurteilung der statistischen Fehler wurden jeweils 3 Teilproben aufgeschlossen und gemessen sowie die Wertestreuung anhand des CV kontrolliert, wobei sogenannte Ausreißer eliminiert und, wenn möglich, eine neue Analyse durchgeführt wurde (s. hierzu Tabellenanhang).

Die Richtigkeit der ASV-Messung am Polarographen wurde gesondert überprüft.

Hier muß zunächst die Frage nach der Reproduzierbarkeit einzelner Meßwerte aufgeworfen werden. In den meisten Fällen konnten sowohl in künstlicher Matrix als auch in natürlicher Matrix so gute Reproduzierbarkeiten erreicht werden, daß eine optische Unterscheidung der aufgezeichneten I/U-Kurven kaum möglich war.

Voraussetzung ist hierfür jedoch ein genaues automatisches Timing der einzelnen Meßvorgänge. Mit Stoppuhr und Handschaltung sind gut reproduzierbare Meßergebnisse nicht möglich. Unterbrechungen zwischen einzelnen Messungen müssen ebenfalls für alle Messungen identisch sein. Aus diesem Grunde ist es sinnvoll, generell eine Pause für Standardzugabe einzuplanen, auch wenn eine solche nicht erfolgt.

Des weiteren war zu prüfen, ob die Probenmatrix die Höhe der Meßsignale beeinflußt. Die Matrixabhängigkeit innerhalb einer Probenserie läßt sich daran erkennen, daß bei Aufstockungen mit Standardlösung von Probe zu Probe unterschiedliche Meßsignalerhöhungen, d. h. unterschiedliche Steilheiten der Standardadditionskurven vorliegen. Matrixangleichungen sind in der Spurenanalytik wegen evtl. Blindwerterhöhungen zu vermeiden. Die Abhängigkeit sowohl des abgeleiteten Grenzstromes als auch der Redoxpotentiale bei der ASV wird von R. COPELAND et al. (1973) dargestellt (s. Abb. 3c). Da in den vorliegenden Proben Ionenstärke bzw. pH-Wert nicht von Probe zu Probe gleich war, mußte von vornherein versucht werden, durch Standardaddition die jeweiligen ursprünglichen Schwermetallgehalte quantifizieren zu können. Vor den Arbeiten mit dieser Methode ist zu untersuchen, ob der Linearitätsbereich nicht überschritten wird. Dies kann durch mehrmaliges Aufstocken überprüft werden. Besonders bei der ASV mit der Quecksilberfilmelektrode kann sehr leicht bei höheren Polarisatorkonzentrationen und zu langen Anreicherungszeiten eine Übersättigung des Amalgams eintreten, so daß mit zunehmender Konzentra-

tion die Steilheit der Aufstockung abnimmt. Bei gegebener Filmdicke und Filmfläche kann die Depolarisatorkonzentration im Quecksilberfilm beurteilt werden, da der beim Stripping fließende Strom proportional der Konzentration des Depolarisators im Amalgam ist. Bei einem abgeleiteten Depolarisatorstrom von ca. 2 mA konnten noch keine Inlinearitäten beobachtet werden, so daß die Analysenbedingungen (Anreicherungszeit) so gewählt wurden, daß jeweils nach Addition von Standards der differenzielle Strom nicht über 2 mA hinausging.

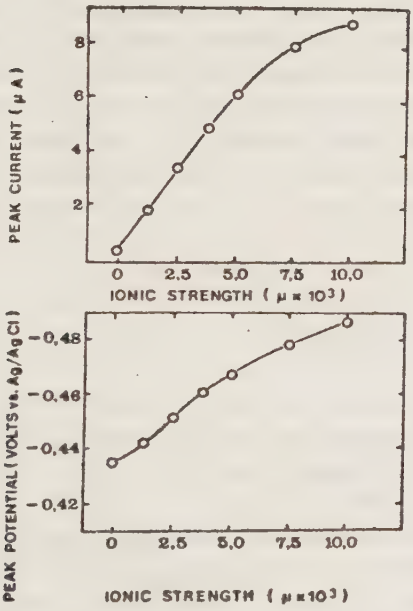


Abb. 3c: Abhängigkeit des diff.-Pulspolarograph. Stroms sowie der Peak-Potentiale von der Ionenstärke.
Aus: COPELAND et al. (1973)

Im Vergleich mit Eichkurven in künstlicher Matrix hat sich gezeigt, daß am günstigsten mit solchen Aufstockungsmengen gearbeitet wird, daß das Meßsignal nach der letzten Aufstockung das 2 bis 2 1/2-fache des ursprünglichen Meßsignales der Probe beträgt. Bei zu klein gewählten Aufstockungsmengen kommen Pipettierfehler zu stark zum Tragen. Werden zu große Mengen aufgestockt, so besteht die Gefahr, aus dem Linearitätsbereich herauszukommen.

Bei Verwendung sehr kleiner Aufstockungsvolumina im Verhältnis zum gesamten Meßvolumen tritt keine wesentliche Verdünnung der Probelösung auf, so daß das Verfahren der späteren Berechnung dem Fall 1 "Continuous Variation of Standard at constant total volume" (s. BADER, N.; 1980) zugeordnet werden kann.

7.2.5.3. Blindwerte

Folgende Maßnahmen wurden ergriffen, um Probenkontamination zu vermeiden:

1. Lagerung der Proben in Polyäthylen-Gefäßen
2. Handling der Proben mit metallfreien Gerätschaften
3. Wo möglich, Einsatz von Teflon bzw. Quarzglas (Aufschluß-Einsatz auf PTFE, Meßkolben aus Quarzglas, Meßgefäß am Polarographen aus PTFE, teflonbeschichtete Pinzetten, etc.)

4. Alle verwendeten Glas-, PVC-, Polycarbonat- und Quarzglasgeräte wurden vor der Verwendung mit HNO_3 -10 % mehrere Stunden stehengelassen und mehrmals mit H_2O-Bidest gespült.
5. Verwendung von Chemikalien und H_2O hohen Reinheitsgrades. Da nicht alle Reagenzien in hohem Reinheitsgrad erhältlich sind, wurde für die Aufschlüsse eine Dampfaufschlußmethode gewählt (s. Punkt 7.2.3.).
6. Für die Analyse am Polarographen sind keine weiteren Reagenzien erforderlich. Die Referenz-Elektrode wurde mit einem Zwischenelektrolytgefäß verwendet, welches mit HCl-Suprapur (auf ca. 3 % verdünnt) gefüllt war.
7. Deionisiertes Wasser durch Oberflächendestillation in einer Distille aus Quarzglas (Fabrikat Kürner) nachgereinigt und für alle Verdünnungen und zum Nachspülen der Meßzellen, Kolben etc. verwendet. Zur Überprüfung der Blindwerte der Arbeitsschritte "Aufschluß bis Messung am Polarographen" wurde eine der Sedimentproben entsprechende Menge Quarzpulver in HNO_3 gereinigt und nach Aufschluß und Verdünnung mittels ASV auf Schwermetalle (Blei, Cadmium und Kupfer) analysiert. Unter gleichen Bedingungen wie die Sedimentproben gemessen (gleiche Anreicherungszeit, gleiche Verstärkereinstellung), konnten keine Peaks für Cadmium, Blei und Kupfer in der Delta I/U-Kurve erkannt werden. Da die Auswertung der Kurven graphisch erfolgte und keine Beeinflussung durch Blindwerte somit erkennbar war, wurde die Blindwertminimierung als ausreichend betrachtet.

7.3. Organische Stoffe

Die Zahl der bekannten organischen Verbindungen im Trinkwasser wächst ständig. Von 10 im Jahre 1970 wuchs sie auf zur Zeit fast 2 Mio. (JUNK et al. 1976; COTRUVO & WU 1978; TRUSSEL & UMPHRES 1978; in: R.A. VAN STEENDEREN 1981).

Die organischen Stoffe können natürlichen oder zivilisatorischen Ursprungs sein. Sie sind aus 5 Hauptgruppen zusammengesetzt, deren Konzentration im Flußwasser unter anderem auch von der Wasserführung abhängt.

Aufgrund ihrer Fähigkeiten, Schwermetalle zu komplexieren bzw. durch Kationenaustausch an sich zu binden, beeinflussen viele organische Verbindungen den Schwermetallgehalt in aquatischen Systemen entscheidend . Nach GROTH (1971, in: HELLMANN, H. & GRIFFATONG, A., 1972) sind auch Organismen, z.B. Phytoplankton, in der Lage, manche Schwermetalle, wie z.B. das Element Cu, selektiv anzureichern, wobei die Cu-Konzentration im Wasser eine untergeordnete Rolle spielt.

Cu bildet auch innerhalb der untersuchten Schwermetalle die stärksten Komplexe mit Huminstoffen, was unter anderem aus Titrationsversuchen mit polarographischer Messung bei FRIMMEL (1981, S. 128) hervorgeht.

Der organische Anteil der Sedimente ist quantitativ und qualitativ unterschiedlich in verschiedenen Korngrößenfraktionen vertreten. Der Anteil an organischen Stoffen ist in tonigen Sedimenten in der Regel größer als in sandig-siltigen Sedimenten. Die Tonpartikel können in die organische Matrix eingebettet oder von organischen Stoffen umhüllt

sein. Es werden auch "chemische Bindungen" zwischen Tonmineralen und Huminsäuren angenommen (RASHID 1972, in: HUNT, C. D. 1981, S. 131). Tonminerale haben die Möglichkeit, Kationen einzubauen. Neben Alkali- und Erdalkaliionen ist der Einbau von Schwermetallionen in die Tonminerale bekannt. Aus Untersuchungen an Sedimenten der inneren Deutschen Bucht und der Jade wurde allerdings von GADOW & SCHÄFER (1973) sowie von LITTLE-GADOW & SCHÄFER (1974) berichtet, daß es zwischen dem Gehalt an Schwermetallen und dem Anteil an Tonmineralien keine gesetzmäßigen Beziehungen gebe; selbst zwischen Montmorillonit und Schwermetallen gebe es keinen signifikanten Zusammenhang. Dagegen ergab sich eine Korrelierbarkeit zwischen den Gehalten an Schwermetallen einerseits und organischen Substanzen (ausgedrückt durch $C_{org.}$) andererseits (DÖRJES, J., LITTLE-GADOW, S. & SCHÄFER, A. 1976, S. 109).

Zur Klärung dieser Problematik - Beziehungen zwischen Tonmineralen und Schwermetallen in natürlichen Systemen - gab es bisher keine fehlerfreien präparativen Methoden.

Wie RASHID (1969), CAROLL (1969), PICARD & FELDBACK, (1976) (in: HUNT 1981, S 132) nachgewiesen haben, besitzen die organischen Stoffe, die aus Böden und Sedimenten extrahiert wurden, eine hohe Kationenaustauschkapazität. Würde man die assoziierten organischen Stoffe aus dem Sediment entfernen, so verringert sich seine Kationenaustauschkapazität um 20-80% (vgl. KAMPRATH & WEICH, 1962; SCHNITZER, 1965; RASHID, 1969; TOTH & OTT, 1970; PICARD & FELDBACK, 1976; in: HUNT 1981).

HUNT (1981) konnte nachweisen, daß die organischen Stoffe eine signifikante Rolle für die Größe der Kationenaustauschkapazität im aquatischen Medium und folgedessen eine entscheidende Rolle bei räumlicher Verteilung der Schwermetalle im Sediment spielen. Seine Untersuchungen zeigten, daß eine starke Korrelation zwischen Korngröße (Feinfraktion <63 μ) und $C_{org.}$ (r=0.82) besteht.

Die Untersuchungen von HUNT (a.a.o.) zeigten weiterhin, daß erst Proben mit einem organischen Anteil von weniger als 1% eine signifikante Korrelation zwischen Korngrößen und Kationenaustauschkapazität aufweisen.

Die aus der Reonitz in 0-2cm Tiefe entnommenen Sedimentproben weisen einen $C_{org.}$-Anteil von durchschnittlich 4,13% auf. Bei Messungen, die von FÖRSTNER & MÜLLER (1974) an 86 Flußsedimenten und 3 Schwebstoffproben durchgeführt wurden, liegt das Maximum der Werte von $C_{org.}$ in der Häufigkeitsverteilung im Bereich 4-6% ; sie weisen auch darauf hin, daß eine Umrechnung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in Gewichtsanteil aufgrund der Vielfältigkeit der organischen Substanzen im Sediment nicht vorgenommen werden kann. Der Umrechnungsfaktor dürfte aber in jedem Fall größer als 2 sein (FÖRSTNER & MÜLLER,1974, S. 78). Beim Vergleich von Werten des organisch gebundenen Kohlenstoffs ist zu berücksichtigen, daß die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Meistens werden starke Oxidationsmittel eingesetzt und deren Verbrauch bzw. deren Reaktionsprodukte (z. B. CO_2) ermittelt. Die Reaktionsbedingungen (z. B. Reaktionsmittel, dessen Konzentration, Temperatur, Reaktionszeit) haben einen entscheidenden Einfluß auf die Vollständigkeit der Oxidation der organischen Substanzen.

Außerdem können sich bei der Messung der Reaktionsprodukte andere C-Werte ergeben als bei einer Messung des Verbrauchs an Oxidationsmitteln. Als sehr gut durchführbar hat sich die Methode nach GAUDETTE et al. (1974) herausgestellt. Sie ist ausreichend empfindlich, auch bei kleinen Sedimentproben und ist sehr gut reproduzierbar.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde der organisch gebundene Kohlenstoff im Sediment nach der Methode von GAUDETTE et al. (1974) bestimmt (siehe Kapitel 7.3.1.).

7.3.1. Summarische Bestimmung des Gewichtsanteils an organisch gebundenem Kohlenstoff in Sedimentproben nach GAUDETTE et al. (1974)

Für die summarische quantitative Ermittlung des organisch gebundenen Kohlenstoffes in Sedimenten stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die größtenteils auf einer Oxidation des Kohlenstoffes beruhen. Dabei wird je nach Methode entweder der Verbrauch an Oxidationsmitteln für die Berechnung herangezogen, oder die dabei entstehenden Reaktionsprodukte (CO_2) quantitativ erfaßt. Da aufwendige Apparaturen (z.B. BECKMANN-TOC-Analyser oder LECO-Gasanalyzer) nicht zur Verfügung standen, mußte auf ein relativ einfaches, jedoch mit hinreichender Genauigkeit arbeitendes Verfahren zurückgegriffen werden. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde die Methode von GAUDETTE et al. (1974) angewandt, da diese Methode mit relativ einfachen Mitteln durchführbar ist und neben einer guten Reproduzierbarkeit auch die summarische Bestimmung der organisch gebundenen Kohlenstoffmengen im Sediment ermöglicht. Von einer Methode, welche das bei der Reaktion entstehende CO_2 für die Messung heranzieht, wurde auch insofern Abstand genommen, als in den vorliegenden Sedimenten mit anorganisch gebundenem CO_2 (z. B. Karbonate) zu rechnen war, und dies zu Meßfehlern führen könnte. Da der Kohlenstoff in Karbonaten bereits in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt, und auch keine anderen anorganischen oxidierbaren Stoffe (z. B. zweiwertiges Eisen) zu erwarten waren, erschien eine Messung des verbrauchten Oxidationsmittels als am geeignetsten. Bei Anwendung einer oxidativen Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffes ist jedoch folgendes zu berücksichtigen:

1. Die im Sediment vorhadenen organischen Substanzen sind hinsichtlich der Wertigkeit des Kohlenstoffes unterschiedlich, so daß letzten Endes nur eine Maßzahl ermittelt werden kann, welche summarische charakteristische Unterschiede der verschiedenen Sedimentproben aufzeigen kann.

2. Es kann nicht gewährleistet werden, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen tatsächlich aller organisch gebundene Kohlenstoff in die vierwertige Form überführt wird.

Die Hauptmenge der organischen Substanzen in den untersuchten Flußsedimenten wird durch Humin- und Fulvosäuren repräsentiert. Da eine Differenzierung verschiedener Wertigkeitsstufen in dieser Stoffgruppe analytisch nicht möglich war, wurde davon ausgegangen, daß der organisch gebundene Kohlenstoff hier zweiwertig vorliegt und durch die gewählten Oxidationsbedingungen auch quantitativ erfaßt wird, wenngleich gewisse Bedenken bestehen bleiben. Dieses Vorgehen ist auch insofern gerechtfertigt, als es Ziel dieser Arbeit war, eine leicht durchführbare und reproduzierbare Methode zu finden, die es ermöglicht, in ihrem Stoffbestand sehr stark differenzierte Flußsedimente im Hinblick auf deren Schwermetallkontamination vergleichbar zu machen (s. Kap. 11.4.1.). Voraussetzung ist jedoch, daß die Methode streng unter standardisierten Bedingungen durchgeführt wird.

7.3.1.1. Bestimmungsvorgang

- Ca. 30-50 mg der Probe (Fraktion <65 μ) werden eingewogen und in einen 250 ml Erlenmeyerkolben gegeben. Nach Zugabe von 4 ml 1n Kaliumdichromatlösung und ausreichender Durchmischung der Lösung werden 8 ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Nach einer halben Stunde wird die Lösung mit ca. 200 ml Aquabidest verdünnt. Nach Zugabe von 3 ml H_3PO_4, einer Spatelspitze NaF und 4 Tropfen Indikatorlösung (Diphenylamin) wird mit Eisenammoniumsulfat titriert. In gleicher Weise wird der Blindwert ermittelt. Der Farbumschlag erfolgt zunächst von dunkelgrün nach blaugrün, anschließend nach grün. Durch den zweifachen Farbwechsel ist der Endpunkt der Titration sehr exakt feststellbar. Die Genauigkeit der Methode liegt bei plus/minus 0,05% C.

7.3.1.2. Reagentien

85% H_3PO_4
krist. NaF
conc. H_2SO_4
1n Kaliumbichromatlösung: 49,4g $K_2Cr_2O_7$ 1
0,5n Eisen(II)lösung; 196,1g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 6H_2O$ werden in 800ml Wasser gelöst, welches 20 ml H_2SO_4 enthält. Danach auf 1 l verdünnt.
Redox-Indikator: 0,5 g Diphenylamin p.a. werden in 20 ml Wasser gelöst. 100 ml H_2SO_4 zugeben.

7.3.1.3. Berechnung

% org. Kohlenst. = 10(1-T/S)x(1,0N(0.003)(100/W))

T	=	ml Eisen(II)-Lösung der Probentitration
S	=	ml Eisen(II)-Lösung der Blindwerttitration
0,003	=	12/4000=Molekularäquivalent des C
1,0N	=	Normalität der Kaliumdichromatlösung
10	=	Volumen der zugegebenen $K_2Cr_2O_7$-Lösung (ml)
W	=	Einwaage der Probe in Gramm
T/S	=	Dieser Faktor soll die nicht übereinstimmende Normalität der nicht sehr beständigen Eisenammoniumsulfatlösung ausgleichen.

7.4. Schwermetallbestimmung nach Korngrößenfraktionen

Die Wahl einer bestimmten Kornfraktion ist für die Interpretation und Vergleichbarkeit der Analysendaten von ausschlaggebender Bedeutung. Die feine Fraktion (Silt- und Tonfraktion) mit ihren großen Oberflächen ist aufgrund zwischenmolekularer Kräfte (van der Waalssche Adsorption oder physikalische Adsorption) in der Lage, Schwermetalle an sich zu binden. Neben physikosorptivem Bindungsvermögen besitzen die Tonminerale auch die Fähigkeit, Schwermetalle durch Kationenaustausch an sich zu binden (chemosorptiv).

Die in der Silt- und besonders in der Tonfraktion starke Anreicherung von organischen Substanzen führt zu einer weiteren Erhöhung der Schwermetallkonzentration in diesen Fraktionen. Um diese Zusammenhänge zumindest grob zu überprüfen, wurden zunächst einige der bereits getrockneten Proben in einen Plexiglasbehälter mit Nylonsieben (200μ und 65μ Maschenweite) eingebracht und mit einer Schüttelmaschine gesiebt (Abb. 4). Eine quantitative Trennung war dabei nicht möglich. Es konnte lediglich gewährleistet werden, daß in dem Siebgut keine Komponenten enthalten sind, die größer als die Maschenweite des Siebes sind. Dabei können die nach Korngröße und Mineralzusammensetzung sehr unterschiedlichen Proben bezüglich des Korngrößenspektrums eingeengt und vergleichbar gemacht werden. Die Proben wurden anschließend im Autoklaven aufgeschlossen und elektrochemisch auf ihre Schwermetallgehalte untersucht.

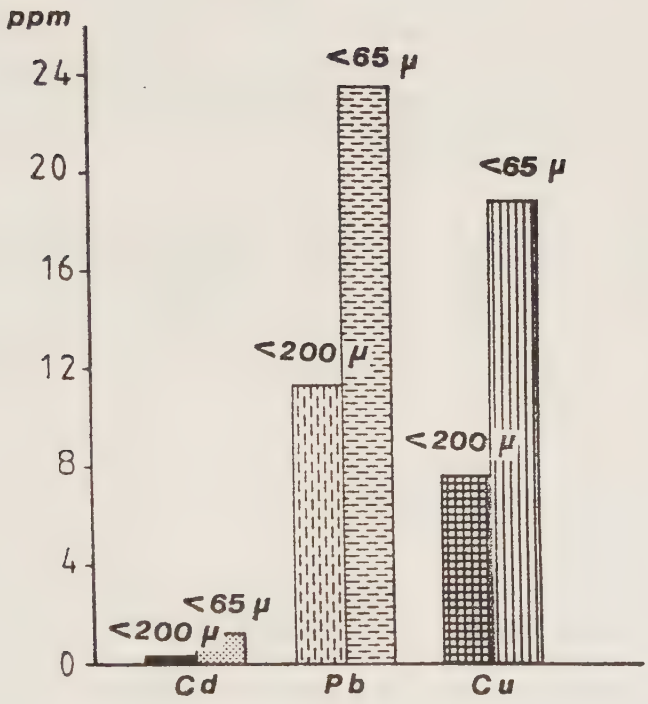


Abb. 4 Schwermetall-Konzentration in Abhängigkeit von Korngrößen <65µ und <200µ

Aus der Abb. 4 ist die höhere Schwermetallkonzentration in der Feinfraktion <65µ deutlich zu erkennen.

Eine weitere kontaminationsfreie Trennung der Fraktionen (Silt und Ton) war mit den (zur Zeit der Untersuchung) zur Verfügung stehenden Geräten nicht möglich. Aus den gesamten Sedimentproben wurde daher, wie oben beschrieben, die Fraktion <65µ abgesiebt.

Die in der vorliegenden Arbeit gemachten Konzentrationsangaben beziehen sich daher lediglich auf die Fraktion < 65µ . Um aber trotzdem den Einfluß der Tonfraktion < 2µ auf die anderen untersuchten Parameter festzustellen, wurden aliquote Teile jeder Probe mit einem Ultraschallgerät gesiebt.

7.4.1. Ultraschallsiebung

Nachdem die Proben auf ihre Kohlenstoffgehalte untersucht und dabei ihre organischen Substanzen oxidativ aufgeschlossen waren, wurde mittels eines Ultraschallsiebes "USG 1" der Firma Retsch der mineralische Rückstand einer Korngrößentrennung unterzogen.

Vor dem eigentlichen Siebvorgang mußten die stark sauren Proben (pH-Wert 1.5 - 2) auf einen +/- neutralen pH-Wert gebracht werden, da trotz Naßsiebung eine Beschädigung des Siebmaterials nicht auszuschließen war.

Nach Neutralisation und Trocknung bei 105°C wurden die Proben -nach Abkühlung- gewogen und in einem Siebsatz mit den Maschenweiten 40 µ , 20 µ und 5 µ naßgesiebt.

8. Schwermetallgehalte der Regnitz-Sedimente in Abhängigkeit von der Tiefe

Mit Hilfe eines Probenahmegerätes (DACHNOVSKY) wurden aus 4 Tiefen -(0-2cm), (2-10cm), (10-15cm) und (15-30cm)- Sedimentproben (Lokalität siehe Abb. 3) entnommen. Das Ziel der Untersuchungen war es, die Variation der Schwermetallkonzentrationen an den 3 Elementen Cd, Pb und Cu sowie der Parameter Korngröße und $C_{org.}$ mit zunehmender Tiefe zu bestimmen und ihre Wechselwirkungen und Abhängigkeiten zu analysieren. Ebenso wurde versucht, anhand der Analysedaten Rückschlüsse auf die natürlichen "background"-Werte zu ziehen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden zunächst graphisch in Abb. 5 dargestellt.

Wie aus der Abb. 5 hervorgeht, nahmen die Gehalte an Schwermetallen und $C_{org.}$ nach oben hin zu und sind besonders in den obersten Bereichen der Tiefenprofile angereichert. Mit zunehmender Tiefe sinkt der Gehalt an Schwermetallen und $C_{org.}$ zunächst rapide, dann jedoch langsamer ab. Der Anteil der Feinfraktion $< 5\mu$ nimmt in der Regel zunächst leicht zu und geht dann auf ca. 30% zurück. Die Sedimente der Regnitz werden also mit der Tiefe zunehmend sandiger.

Eine Ausnahme bilden die Proben aus der Tiefenzone 2-10cm. In diesen Proben steigt der Anteil der Feinfraktion $< 5\mu$ um ca. 1% an. Daß die Schwermetallgehalte aus dieser Tiefenlage dennoch stetig abnehmen, kann auf den verminderten Gehalt an organischen Stoffen dieser Proben zurückgeführt werden.

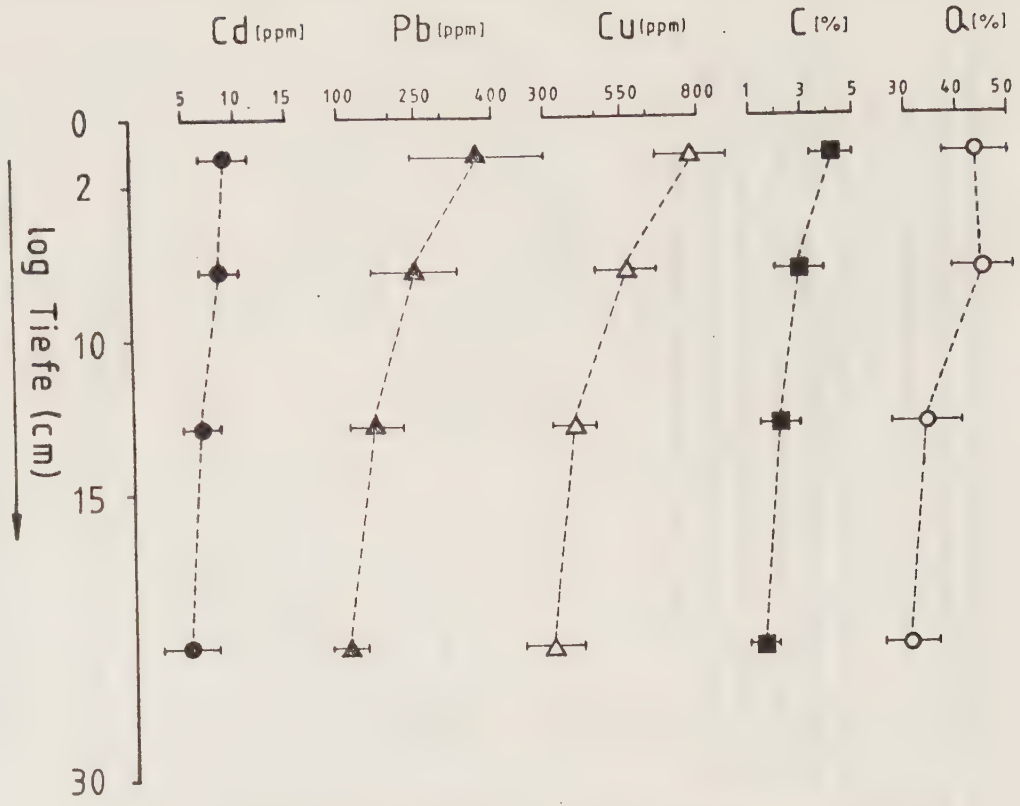


Abb. 5 Schwermetallkonzentration, Gehalt an org.geb. Kohlenstoff und Feinanteil (Q)$<5\mu$ der Regnitzsedimente in Abhängigkeit von der Tiefe

Die so gewonnenen Werte wurden zusammen mit dem Standard von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961), LICHTFUSS, R. (1977) und REICHEL, B. (1982) in die Tab. 3 eingetragen.

Tab. 3 Mittlere Schwermetallgehalte von Sedimenten aus der Regnitz, den Regnitzterrassen und den Regnitztalauen sowie von Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher zum Vergleich zu den von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) errechneten Tongestein-Standards (Tst.) und zu dem regionalen Standard (bezogen auf 25% Ton) von LICHTFUSS, R. (1977).

	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)
Regnitz (15-30cm)	5,34	112	331
Regnitzterrassen und -Talauen (ca. 4-6m) (REICHEL, B. 1982)	0,35	30	13
Dechsendorfer Weiher (1976)	1,25	24	19
Regionaler Standard bezogen auf 25% Ton (LICHTFUSS, R. 1977, S.112)	1,9*	39	18
Tongestein-Standard (TUREKIAN & WEDEPOHL 1961)	0,3	20	45

* Dieser Wert liegt im Bereich bzw. unterhalb der analytischen Nachweisgrenze (LICHTFUSS, R. 1977).

Die Regnitzsedimente aus Tiefen bis 30cm weisen im Vergleich zu den tieferen, d.h. älteren Sedimenten der Regnitz einen so hohen Schwermetallgehalt auf, daß sie kaum als natürlicher "background" interpretiert werden können.

Erst die tieferen (ca. 4-6 m) Sedimente der Regnitzterrassen und -talauen, die von B. REICHEL (1982) auf deren Schwermetallgehalt untersucht wurden, zeigen -wie aus Tab. 3 ersichtlich ist- Schwermetallanteile, die in vergleichbaren Größenordnungen der Sedimente des Dechsendorfer Weihers oder des Tongesteins-Standards liegen. Die Schwermetallwerte von REICHEL (1982) beziehen sich auf die Korngrößenfraktion $< 65\,\mu$. Es wurden von ihm weitgehend die gleichen Aufschluß- und Bestimmungsmethoden wie in der vorliegenden Arbeit angewendet.

9. Schwermetallgehalte in einem Querprofil durch das Regnitz-Flußbett

Um einen Eindruck über die räumliche Variation der Schwermetallgehalte in den oberen Bereichen der Sedimente des Regnitzbetts zu erhalten, wurden quer zum Flußverlauf einige Profile gelegt und in ca. 1 m Abstand Sedimentproben aus einem Tiefenbereich von 0-2cm entnommen. Die Analysedaten des Profils sind in Tab. 4, bzw. Abb. 6 zusammengestellt.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich, ist eine signifikante Abhängigkeit der untersuchten Parameter von Uferentfernung, Flußbettausbildung etc. nicht nachzuweisen. Einen relativ konstanten Anteil an Feinschluff und Ton in der Kornfraktion sowie an organischen Bestandteilen stehen große Schwankungen der Schwermetallgehalte gegenüber.
Eine gewisse Abhängigkeit scheint sich abzuzeichnen, besonders wenn man die Peaks bei Probennummer 123/2 für Schwermetalle und $C_{org.}$ ansieht. Andererseits ist eine Peakerhöhung für den Bleigehalt hier nicht deutlich genug, um diese Aussage für alle Schwermetalle gleichermaßen zu treffen.

Tab. 4 Die Gehalte an Cd, Pb, Cu, $C_{org.}$ sowie an der Korngrößenfraktion <5 μ des Querprofils durch das Regnitzbett (Lok. siehe Abb. 3).

Prob.-Nr.	Cd(ppm)	Pb(ppm)	Cu(ppm)	$C_{org.}$ (%)	Q<5μ (%)
113	9,83	315	1165	4,92	46
116	9,76	183	1333	6,13	57,5
119	10,2	315	1040	5,18	50,8
120	8,18	190	957	5,14	45,2
122	7,02	528	923	4,06	45,3
123/2	12,6	649	1148	5,02	46,2
125/1	6,31	514	539	2,48	39,6
125/2	8,35	204	652	4,34	38,2
126	5,08	171	849	4,06	32,4

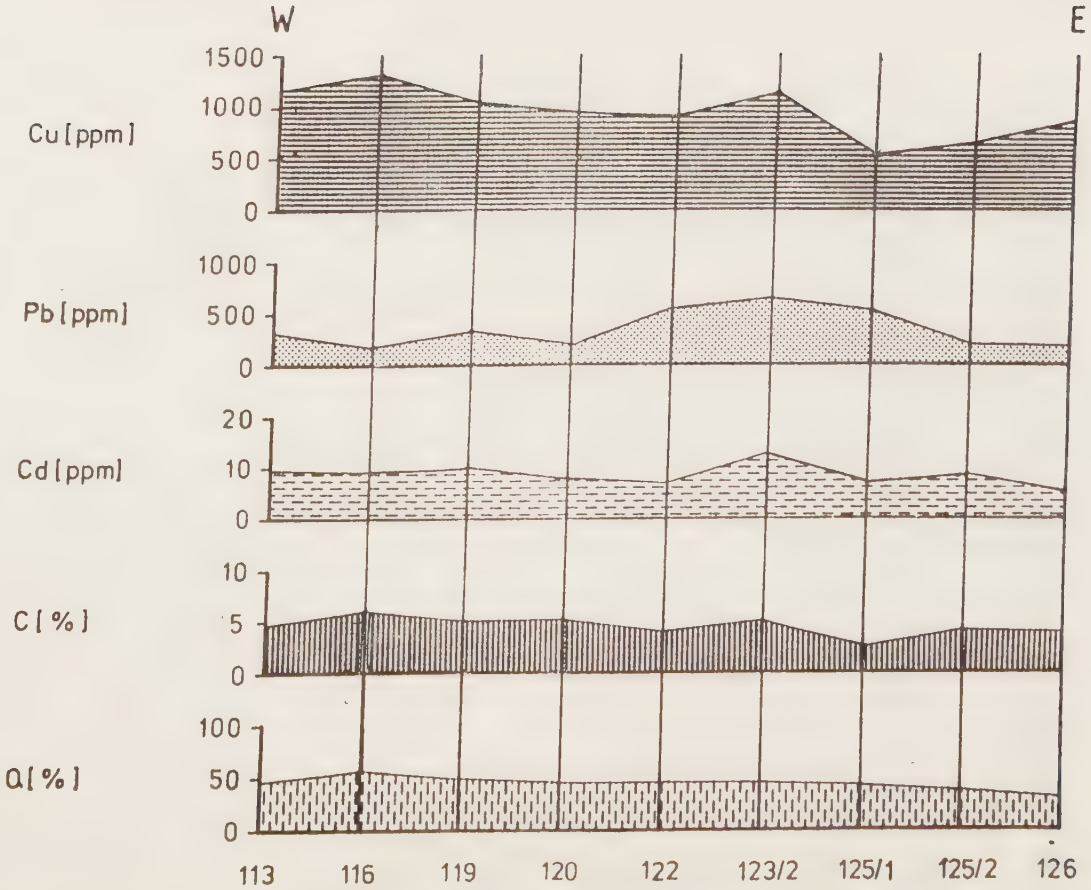


Abb. 6 Schwermetallgehalte, $C_{org.}$, Feinanteil ($Q<5\mu$) der Regnitzsedimente in einem oberflächennahen Querprofil durch die Regnitz (Lokalität s. Abb. 3); 119 (Probennummer)

10. Hochwassersedimente

In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff "Hochwassersediment" für während einer längeren Hochwasserperiode in den umliegenden Talauen abgelagerte Feststoffanteile des Flußwassers verwendet (vgl. REINECK & SINGH, 1980, S.298).

Die Proben von Sedimenten des Frühjahrshochwassers (1980) der Regnitz weisen Schwermetall-Anteile und $C_{org.}$-Gehalte auf, die über die Hälfte geringer sind als die entsprechenden Konzentrationen in Regnitzsedimenten, die während des gleichen Zeitraums (vgl. Abb. 7 - Abb. 9) entnommen wurden. Auch die Feinfraktion <5μ ist nicht so stark repräsentiert wie bei den Sedimenten des Regnitzflußbetts. Der Rückgang des $C_{org.}$ und der Feinfraktion <5μ im Verhältnis zum Anteil an den Regnitzsedimenten kann den niedrigen Schwermetallgehalt zum Teil erklären. Die im Jahre 1982 entnommenen Proben mit der in etwa gleichen Korngrößenverteilung und mit einer leichten Zunahme des $C_{org.}$ weisen sehr hohe Schwermetallgehalte auf. Die mittlere jährliche Zunahme der Schwermetallkonzentrationen der untersuchten Sedimente geht aus der Tab. 5 und aus Abb. 10 hervor.

Tab. 5 Mittlere jährliche prozentuale Zunahme der Schwermetallkonzentration in den untersuchten Sedimenten

	Regnitz (1980-1982)	Hochwasser (1980-1982)	Dechsendorfer Weiher (1976-1982)
Cd (%)	65,3	65,8	25,9
Pb (%)	61,3	150,2	30,3
Cu (%)	11,3	80,8	62,9

Wie aus der Tab. 5 ersichtlich, bestehen zwischen den 3 untersuchten Sedimenttypen signifikante Unterschiede hinsichtlich der Schwermetallakkumulation. Nur die Gehaltszunahme beim Schwermetall Cd ist im Regnitz- und Hochwassersediment fast identisch. Auf den Gehaltsanstieg der untersuchten Schwermetalle in den Regnitzsedimenten und in den Sedimenten des Dechsendorfer Weihers wird in Kap. 12. eingegangen. Hier wird lediglich die Gehaltszunahme dieser Schwermetallgehalte in Hochwassersedimente erörtert.

Es läßt sich nicht eindeutig feststellen, ob es sich bei dem enormen Gehaltsanstieg der Schwermetalle Cu und Pb in den Hochwassersedimenten um echte, örtlich überproportionale Akkumulation von diesen Elementen (bes. Pb) oder Verfälschungen durch Verfahrensfehler, Probennahme etc. handelt. Eine weitergehende Interpretation der ermittelten Werte wäre somit mehr hypothetischer Art. Eine stichhaltige Aussage ist nicht zu erhalten.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse läßt sich aber eines zumindest feststellen:

Auch die Hochwassersedimente der Regnitz sind zunehmend mit Schwermetallen (vor allem Pb) belastet. Die Belastung wird sicherlich z.T. durch die zunehmende Bebauung der Hochwasser-Einzugs- und Randgebiete (z.B. mit Straßen) mit beeinflußt. Eine umfassende Analyse der hohen Belastung der Hochwassersedimente ist erst durch weitere umfangreiche Arbeiten möglich.

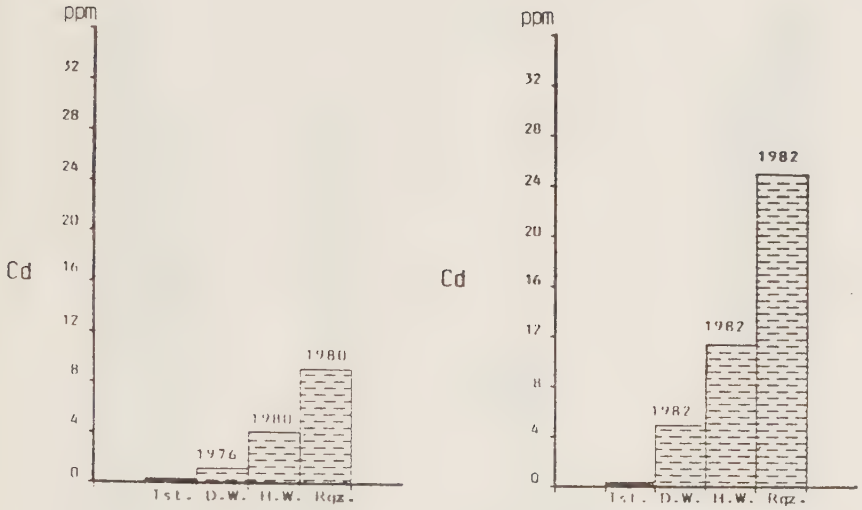


Abb. 7 Cadmium in Regnitzsedimenten (Rgz.), Hochwassersedimenten der Regnitz (H.W.) und Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher (D.W.) zu verschiedenen Zeiten;
Tst. = Tongesteinstandard nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)

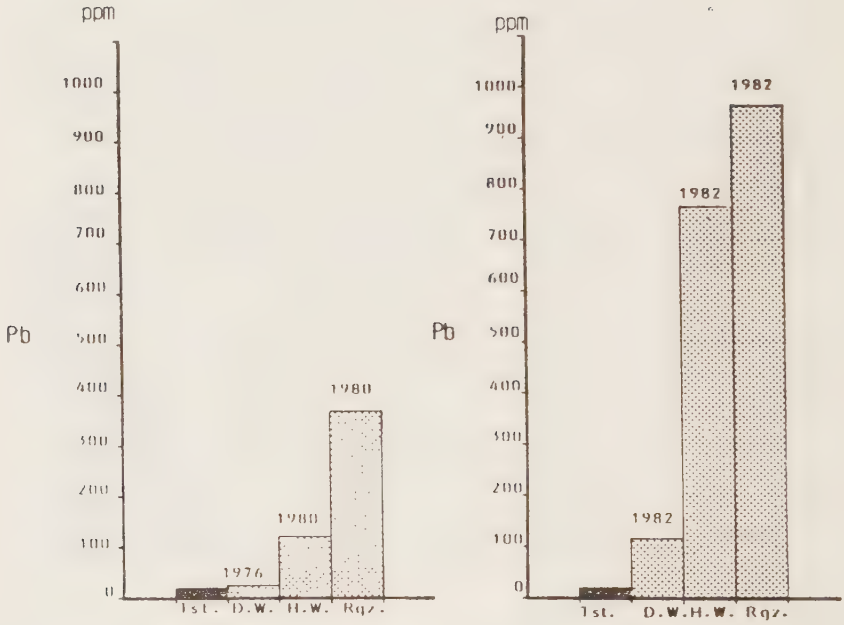


Abb. 8 Blei in Regnitzsedimenten (Rgz.), Hochwassersedimenten der Regnitz (H.W.) und Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher (D.W.) zu verschiedenen Zeiten;
Tst. = Tongesteinstandard nach TUREKIAN & WEDEPOHL

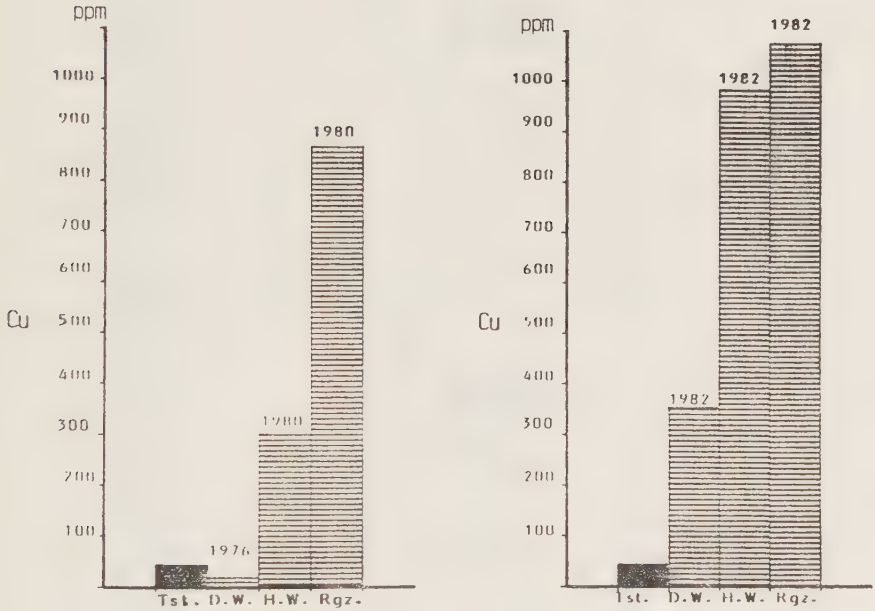
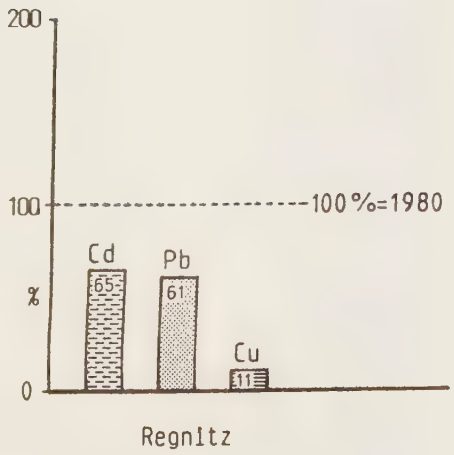
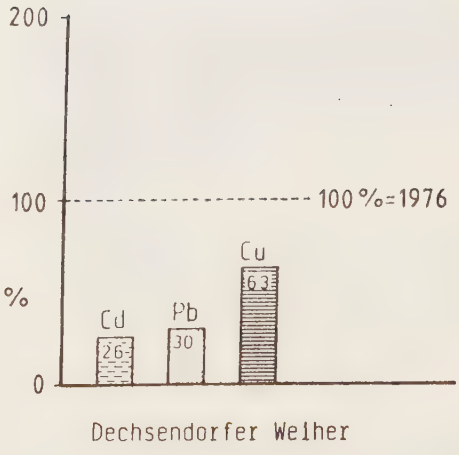


Abb. 9 Kupfer in Regnitzsedimenten (Rgz.), Hochwassersedimenten der Regnitz (H.W.) und Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher (D.W.) zu verschiedenen Zeiten;
Tst. = Tongesteinstandard nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961)





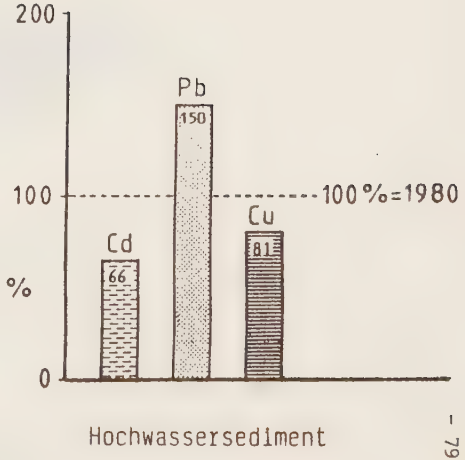


Abb. 10 Mittlere jährliche Zunahme der Schwermetallkonzentrationen in den Regnitzsedimenten, in den Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher und im Hochwassersediment der Regnitz

11. Statistik

11.1. Einleitung

Die aus den Laboruntersuchungen gewonnenen Ergebnisse sind von einer Vielzahl von Parametern (z.B. Entnahmeort, Zeit, Tiefe, Sedimentart usw.) abhängig. Eine Interpretation der Ergebnisse ist daher nur mit geeigneten statistischen Verfahren möglich. Zunächst wurden unter anderem Mittelwerte, Standardabweichungen, Höchst- und Mindestgehalte (Tab. 6) berechnet.

Tab. 6 Minimale und maximale Werte von Schwermetallgehalten und organischen Anteilen der untersuchten Sedimente

		Regnitz (1980)	Regnitz (1982)	Hochwasser (1980)	Hochwasser (1982)
Cd (ppm)	min.	3,7	14,4	1,5	3,6
	max.	15,3	37,0	8,7	19,8
Pb (ppm)	min.	98	269	63	384
	max.	956	1545	182	1280
Cu (ppm)	min.	353	523	138	478
	max.	1333	1948	408	1412
$C_{org.}$ (%)	min.	2,5	2,5	1,1	1,2
	max.	6,1	6,2	3,8	4,7

Anschließend wurden die Korrelationen der Variablen ermittelt, wobei jede Variable mit allen anderen gemessenen Variablen in der gleichen Probe korreliert wurde. Dann wurden je nach Problemstellung für bestimmte Variable und Datengruppen (Tiefe, Lokalität usw.) Korrelationsmatrizen und Streudiagramme aufgestellt.

Zur Überprüfung der Variablen auf ihre gegenseitige Abhängigkeit wurden 3 multivariate statistische Analysemethoden angewandt:

- Durch eine Cluster-Analyse wurde auf der Ebene der gemessenen Daten ein erster Überblick über die bestehenden Zusammenhänge innerhalb der Variablen gewonnen.

- Die zweivektorielle Varianzanalyse wurde als Test für die Überprüfung der Zufälligkeit des Einflusses der Tiefe und Lokalität auf die übrigen Variablen herangezogen.

- Schließlich wurde versucht, mit Hilfe der Faktorenanalyse "Hintergrund"-Größen (Faktoren), d.h. Größen, die die Struktur der jeweils gegebenen Variablenkonstellation möglichst einfach wiederspiegeln, zu ermitteln. (vgl. MARSAL, D. 1967, LANGGUTH, H. R. & VOIGT, R. 1980).

11.2. Cluster-Analyse

Eine Korrelationsmatrix bildet den Ausgangspunkt dieser Analyse. Es werden die Variablenpaare mit den höchsten Korrelationskoeffizienten bestimmt und als Gruppe in Dendrogrammen dargestellt. Anschließend werden aus der Korrelationsmatrix neue Korrelationskoeffizienten berechnet und in eine neue r-Matrix eingetragen. Nun werden nach der gleichen Methode neue Variablenpaare gesucht und wie oben verfahren (vgl. DAVIS, 1973).

11.2.1. Interpretation der Cluster-Analyse

Das Dendrogramm von Regnitzproben (Entnahmetiefe 0-2cm) läßt 2 Gruppen mit relativ hoher Korrelation (>0,70), nämlich Cadmium und Korngröße (Q < 5μ) sowie Kupfer und organisch gebundene Kohlenstoffe (C), erkennen (Abb. 11). Die Korrelation zwischen beiden Gruppen beträgt 0,40.

Blei kommt mit einem niedrigen r von etwa 0,30 bezüglich beider Gruppen keine Bedeutung zu. (Die Varianzanalyse zeigt, daß Blei auf den oberflächennahen Regnitzproben (0-2cm Entnahmetiefe) lokalen Einflüssen unterliegt.)

Prinzipiell ergibt sich für die Hochwasserproben, wie erwartet, ein ähnliches Dendrogramm wie für die Regnitzproben aus 0-2cm Entnahmetiefe. Die Gruppenbildung ist die gleiche; die Korrelationen sind niedriger als bei den Regnitzproben aus 0-2cm Tiefe.

Bei dem Dendrogramm des Regnitzsediments aus 2-10cm Tiefe sind die Gruppen Cadmium/Korngröße (<5μ) und Kupfer/org. geb. Kohlenstoff zwar noch vorhanden, Blei wechselt jedoch seinen Platz vom Außenseiter in das Innere des Dendrogramms und korreliert schwach (r=0,31) mit der Gruppe Kupfer/org. geb. Kohlenstoff. Die Korrelation zwischen Cadmium/Korngröße (<5μ)-Gruppe und Blei ist unbedeutend (r=0,17).

Im Dendrogramm der Regnitz-Sedimentproben aus 10-15cm Tiefe ändert sich das Gruppenbild auf den ersten Blick vollständig. Hier korrelieren Cadmium und Kupfer sehr stark (r=0,90) und bilden die erste Gruppe. Die zweite Gruppe wird von Blei und org. geb. Kohlenstoff gebildet (r=0,56). Fast auf gleicher Ebene (r=0,55) korreliert die Korngröße (<5μ) mit der Gruppe Cadmium/Kupfer. D.h., die Korrelation der Korngröße (<5μ) mit Cadmium bleibt unterhalb der Entnahmetiefe von 2cm nahezu konstant. Die niedrigste Korrelation (r=0,39) besitzen die Gruppen Blei/org. geb. Kohlenstoff zur Korngröße (<5μ) und zur Gruppe Cadmium/Kupfer. Der organisch gebundene Kohlenstoff verliert an Bedeutung.

Im Dendrogramm für die tiefsten Regnitzproben (15-30cm Entnahmetiefe) kommt schließlich nur der Gruppe Cadmium/Korngröße (<5μ) Bedeutung zu. Mit r=0,45 bleibt auch in dieser Tiefe die Korrelation zwischen Cadmium und Korngröße (<5μ) annähernd gleich. Die Korrelationen der übrigen Variablen bewegen sich unter 0,30 und sind daher unbedeutend.

Die Gruppe Kupfer/org. geb. Kohlenstoff, die in den Proben aus 0-2cm Entnahmetiefe mit r=0,80 die am höchsten korrelierte Gruppe im Dendrogramm bildet, verliert mit zunehmender Tiefe an Zusammenhang und geht in den tiefsten Proben auf fast Null (r=0,007) zurück.

Zusammenfassend kann aus der Cluster-Analyse entnommen werden, daß eine konstante Abhängigkeit des Cadmiums von der Feinfraktion (<5μ) in allen Tiefen besteht. In den jüngeren Ablagerungen (0-2cm Tiefe) und in den Hochwassersedimenten ist diese Abhängigkeit sehr groß. Mit größerer Entnahmetiefe (zunehmendes Alter) nimmt die Abhängigkeit zwar etwas ab, ist aber stets signifikant.

Bei der 2. Gruppe (Kupfer/org. geb. Kohlenstoff) geht die starke Bindung des Kupfers an organische Verbindungen (Huminstoffe) besonders im Hochwassersediment und bei den Regnitzproben (0-10cm Entnahmetiefe) aus dem Dendrogramm deutlich hervor. In den tieferen Ablagerungen (>10cm Entnahmetiefe) geht die Beziehung Kupfer zu org. geb. Kohlenstoff fast verloren.

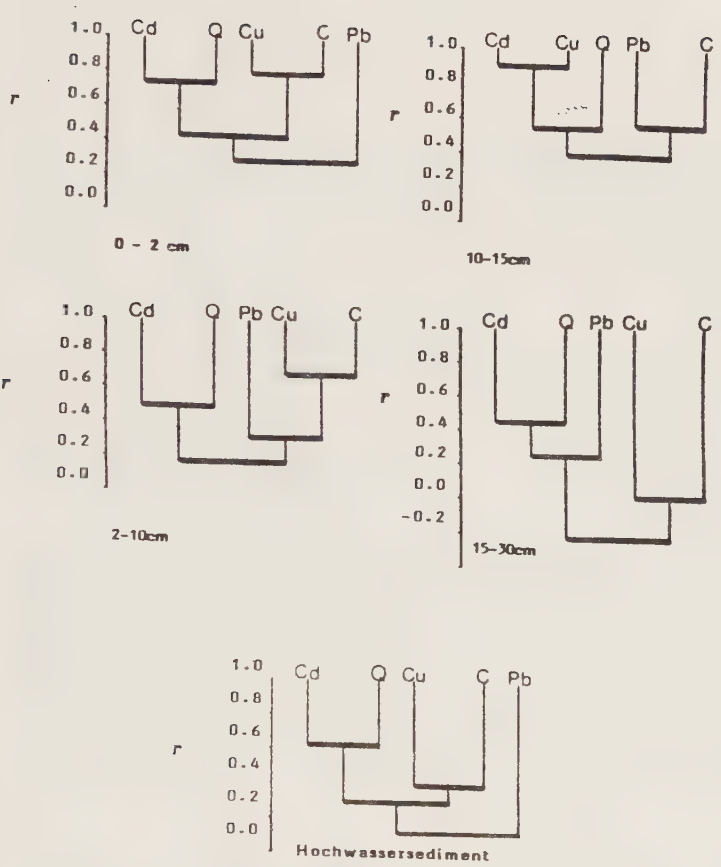


Abb. 11 Dendrogramme der Cluster-Analyse von Regnitzproben bei verschiedenen Entnahmetiefen;
Q=Korngröße $< 5\mu$;
C=organisch gebundener Kohlenstoff;
zum Vergleich ein Dendrogramm vom Hochwassersediment (unten)

11.3. Varianzanalyse

Die Abhängigkeit von Entnahmetiefe (0-15cm) und Probenlokalitäten auf die:

- Schwermetallgehalte (Cd, Pb, Cu)
- Organisch gebundene Kohlenstoffe ($C_{org.}$)
- Korngröße (Q = < 5 μ)

wurde mit Hilfe einer doppeltfaktoriellen Varianzanalyse geprüft.

Die unabhängige Variable 'Lokalität' und die abhängige Variable Schwermetalle (hier z.B. Cu) werden in Zeilen (Tiefe) und Spalten (Lokalitäten) eingetragen. Dann erfolgt die Schätzung der Varianz der Grundgesamtheit auf der Basis der Zeilen-Mittelwerte durch Verwendung der Quadratsumme zwischen den Mittelwerten der Zeilen nach

$$\sigma^2 = C \sum_{i=1}^{R} (\bar{x}_{i\cdot} - \bar{\bar{x}})^2/(R-1) = RSS/(R-1) \qquad (1)$$

mit

R = Anzahl der Zeilen

C = Anzahl der Spalten

$\bar{x}_{i\cdot}$ = Mittelwert der Stichprobenwerte in Zeilen

$$\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^{R} \sum_{j=1}^{C} x_{ij}/RC \qquad (2)$$

RSS = Quadratsumme zwischen den Mittelwerten der Zeilen

Mit Hilfe der quadratischen Restsumme (Res) erhält man dann eine Schätzung der Varianz aus den Einzelelementen der Stichprobe.

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^{R} \sum_{j=1}^{C} (x_{ij} - \bar{x}_{i\cdot} - \bar{x}_{\cdot j} + \bar{x})^2 / (R-1)(C-1) = Res/(R-1)(C-1) \qquad (3)$$

Dann kann die F-Statistik nach der Gleichung:

$$F_R = \frac{RSS/(R-1)}{Res/(R-1)(C-1)} \qquad (4)$$

mit F_R= Zeileneffekte und R-1 Freiheitsgraden im Zähler und (R-1) (C-1) Freiheitsgraden im Nenner berechnet werden. Dabei ist die F-Statistik das Verhältnis von zwei Schätzungen der Varianz einer Grundgesamtheit.

Mit Hilfe der F-Verteilung kann die Wirkung der Zeilenvariablen (hier Tiefe) auf den Mittelwert der Grundgesamtheit getestet werden.

Anschließend erfolgt eine Schätzung der Varianz der Grundgesamtheit auf der Basis der Spaltenmittelwerte mit der Quadratsumme zwischen den Mittelwerten der Spalten:

$$\sigma^2 = R \sum_{j=1}^{C} (\bar{x}_{\cdot j} - \bar{x})^2 / (C-1) = CSS/(C-1). \qquad (5)$$

mit CSS = Quadratsumme zwischen den Mittelwerten der Spalten

Die F-Statistik für die Prüfung der Spalteneffekte F_C (hier Lokalität) ist:

$$F_C = \frac{CSS/(C-1)}{Res/(R-1)(C-1)} \qquad (6)$$

mit C-1 Freiheitsgraden im Zähler und (R-1) (C-1) Freiheitsgraden im Nenner.

Als Konfidenzzahl wurde 95% festgelegt und auf dieser Basis Null- und Alternativ-Hypothesen für Zeilen- und Spalteneffekte formuliert und getestet.

Für die Zeilen wurde die Hypothese:

H_0: Es gibt keinen Gehaltsunterschied innerhalb von verschiedenen Tiefen

gegen

H_1: Es gibt tiefenbedingte Gehaltsunterschiede

untersucht.

Für die Spalten lauteten die Hypothesen:

H_0: Es gibt keinen Gehaltsunterschied innerhalb verschiedener Lokalitäten.

gegen

H_1: Es gibt lokalbedingte Gehaltsunterschiede.

Nach der F-Verteilung errechneten sich die Vertrauensbereiche für den Zeileneffekt F_R und den Spalteneffekt F_C bei einer Konfidenzzahl von 95% und den ermittelten Freiheitsgraden (s. Tab. 7) zu:

$$0 \leq F_R \leq 3{,}63, \quad 0 \leq F_C \leq 2{,}59 \qquad (7)$$

Die Ergebnisse seien kurz am Beispiel Cu gegen Lokalität und Tiefe dargestellt.

Die gemessenen Werte meiner Untersuchung lieferten für F_R einen Wert von 18,884. Das bedeutet, daß der Vertrauensbereich erheblich überschritten wird und somit die Null-Hypothese zugunsten der Alternativ-Hypothese zu verwerfen ist. D.h. die Wahrscheinlichkeit eines signifikanten Gehaltsunterschiedes von Cu in verschiedenen Tiefen ist sehr groß. Bei der Bewertung der verschiedenen Lokalitäten ergibt sich für Cu ein anderes Bild.

Da $F_C = 1{,}50$ in den Vertrauensbereich (siehe Formel (7)) fällt, wird H_0 angenommen und H_1 verworfen. D.h. es gibt keine Indikation für einen signifikanten Gehaltsunterschied zwischen verschiedenen Lokalitäten.

Durch den anschließenden Test auf F-Verteilung wird die Aussage der Varianzanalyse, daß keine Indikationen für Spalteneffekte, jedoch starke Indikationen für Zeileneffekte bestehen, untermauert.

Alle errechneten Werte für Zeilen- und Spalteneffekte, sowie die dazugehörigen Freiheitsgrade sind in der Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7 Zeilen- und Spalteneffekte der untersuchten Variablen mit ihren dazugehörigen Freiheitsgraden

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	Q(<5 µ)
F_C	1,9217	3,4768	1,500	0,733	1,831
V_1	8	8	8	8	8
V_2	16	16	16	16	16
F_R	3,0339	8,163	18,884	12,15	3,186
V_1	2	2	2	2	2
V_2	16	16	16	16	16

V_1: Freiheitsgrad im Zähler
V_2: Freiheitsgrad im Nenner

11.3.1. Interpretation der Varianzanalyse

- Pb-, Cu- und $C_{org.}$-Gehalte sind signifikant tiefenabhängig.
- Bei Cd, sowie Korngröße ($Q< 5\mu$) besteht keine signifikante Abhängigkeit zur Tiefe.
- Die verschiedenen Lokalitäten lassen keinen signifikanten Einfluß auf die Gehalte Cu, Cd, $C_{org.}$ und Korngröße ($Q< 5\mu$) erkennen.
- Lediglich Pb zeigt eine gewisse Abhängigkeit von den jeweiligen Lokalitäten.

11.4. Faktorenanalyse

Aus der Datenmatrix wurden die Korrelationen zwischen den 5 Variablen Cd, Pb, Cu, $C_{org.}$ und Korngröße (Ø <5 µ) berechnet und in eine Korrelationsmatrix eingetragen. Als Schätzung für die Kommunalitäten dieser Korrelationsmatrix wurde in erster Näherung jeweils der größte Zeilen- oder Spaltenwert herangezogen.

Dann wurde der erste Faktor extrahiert und anschließend mit Hilfe des χ^2-Tests die Korrelationsmatrix auf ihre Faktorisierbarkeit hin überprüft. Als nächstes wurde eine Restkorrelationsmatrix erstellt, um mit ihrer Hilfe die Kommunalitäten in einem zweiten Schritt neu zu schätzen. Die Variablen mit negativen Vorzeichen in der Restkommunalität wurden sooft reflektiert, bis die Matrix überwiegend positiv wurde. Der iterative Prozeß der Extraktion von einzelnen Faktoren wurde bis zu dem üblichen Abbruchkriterium fortgesetzt:

> Eigenwert des letzten Faktors ist < 1 (ÜBERLA, K. 1971; SACHER, W. 1980).

In dem Fall der vorliegenden Analyse ergab dieses Verfahren die gleichen Ergebnisse wie die von ÜBERLA (1971) vorgeschlagene Minimalstrategie, welche besagt, daß die Zahl der extrahierten Faktoren kleiner als die Hälfte der beteiligten Variablen sein soll (beteiligte Variablen = 5). Daraus folgt: maximale Anzahl der zu extrahierenden Faktoren = 2.

Nach Abbruch der Faktorenextraktion wurde die Fischersche Z-Transformation durchgeführt und anschließend Null- und Alternativ-Hypothesen formuliert und getestet.

Die Varianzanteile aller Variablen und Faktoren wurden nach ÜBERLA (1971) berechnet (Varianzaufklärung) und die Ergebnisse als Übersicht in Abb. 12 (S. 84) dargestellt.

Zwecks einer besseren Veranschaulichung wurden anschliessend die Faktoren als Koordinaten (Vektoren) in ihrem 2-dimensionalen Faktorensystem und die Variablen als Punkte dargestellt (Abb. 13).

An Beispiel von Proben aus 2-10cm Tiefe wird im folgenden der Rechengang zur Durchführung der Faktorenanalyse demonstriert:

- Eine Korrelationsmatrix erstellen:

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	$Q<5\mu$
Cd	-	0,32	0,11	-0,07	0,49
Pb	0,32	-	0,39	0,22	0,23
Cu	0,11	0,39	-	0,68	0,16
$C_{org.}$	-0,07	0,22	0,68	-	0,02
$Q<5\mu$	0,49	0,23	0,16	0,02	-

- Schätzung der Kommunalitäten:
  Aus der Korrelationsmatrix werden die Kommunalitäten (=größter Spalten- bzw. Zeilenwert einer Variablen aus obiger Tabelle) eingetragen:

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	Q<5µ
Cd	0,49	0,32	0,11	-0,07	0,49
Pb	0,32	0,39	0,39	0,22	0,23
Cu	0,11	0,39	0,68	0,68	0,16
$C_{org.}$	-0,07	0,22	0,68	0,68	0,02
Q<5µ	0,49	0,23	0,16	0,02	0,49

- Vor der Extraktion des ersten Faktors (a_1) wird die Matrix auf ihre Faktorisierbarkeit mit Hilfe des Signifikanztests nach WILKS (1966) geprüft. Die dazu verwendete Prüfgröße ist χ^2-verteilt:

$$\chi^2 = -[(N-1)- \frac{1}{6} \times (2V+5)] \ln \det|A|$$

mit

N = Anzahl der Stichproben

A = Determinante der Korrelationsmatrix

V = Anzahl der Variablen

Für das obengenannte Beispiel ergibt sich damit:

ln det. |A| = - 7,641844253

χ^2 = 95,525

Dieser χ^2-Wert wird auf seine Signifikanz überprüft. Er erweist sich als signifikant auf dem 95%-Niveau. Die Nullhypothese ist also zu verwerfen, d.h. die Korrelationen können nicht als zufällig betrachtet werden.

- Extraktion des 1. Faktors (a_1):
  Die Faktorenladungen für diesen Faktor ergeben sich aus folgender Gleichung

$$\text{Ladungszahl} = \frac{\text{Spaltensumme}}{\sqrt{\text{Gesamtsumme}}}$$

z.b. für Cd $\frac{1,34}{\sqrt{7,83}} = 0,48$

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	Q<5µ	a_1
Cd	0,49	0,32	0,11	-0,07	0,49	0,48
Pb	0,32	0,39	0,39	0,22	0,23	0,55
Cu	0,11	0,39	0,68	0,68	0,16	0,72
$C_{org.}$	-0,07	0,22	0,68	0,68	0,02	0,55
Q<5µ	0,49	0,23	0,16	0,02	0,49	0,50
Σ	1,34	1,55	2,02	1,53	1,39	
a_1	0,48	0,55	0,72	0,55	0,50	

- Erstellung der Restkorrelationsmatrix:
  Die Ladungszahl einer Spalte wird mit der Ladungszahl der zugehörigen Zeile multipliziert; das Produkt wird von jeder Zahl der Ausgangsmatrix abgezogen:

z.B. für Pb/Cd 0,55x0,48=0,26
0,32-0,26=0,06

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	Q<5µ
Cd	0,26	0,06	-0,24	-0,33	0,25
Pb	0,06	0,09	-0,01	-0,08	-0,05
Cu	-0,24	-0,01	0,16	0,28	-0,20
$C_{org.}$	-0,33	-0,08	0,28	0,38	-0,26
Q<5µ	0,25	-0,05	-0,20	-0,26	0,24
Σ	0,00	0,01	-0,01	-0,01	-0,02

- Neuschätzung der Restkommunalität (wie oben) und eventuelle Reflexion. Bei der Reflexion wird versucht - ausgehend von der Variablen mit den meisten negativen Vorzeichen (hier Pb und Q) - durch Standard-Matritzenoperationen soweit wie möglich negative Vorzeichen in positive umzuwandeln. Die Kommunalitäten bleiben dabei natürlich stets positiv. Derartige Reflexionen erleichtern die spätere Interpretation der Faktoren.

  Im Beispiel wird dreimal reflektiert und zwar die Variablen Cd, Pb und Q (<5µ). Anschließend wird aus der so umgewandelten Restkorrelationsmatrix ein zweiter Faktor extrahiert. Der Vorgang verläuft identisch wie bei Faktor eins.

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	Q<5µ	a_2
Cd	0,33	0,06	0,24	0,33	0,25	0,56
Pb	0,06	0,09	0,01	0,08	-0,05	0,09
Cu	0,24	0,01	0,28	0,28	0,20	0,47
$C_{org.}$	0,33	0,08	0,28	0,38	0,26	0,62
Q<5µ	0,25	-0,05	0,20	0,26	0,26	0,43
Σ	1,21	0,19	1,01	1,33	0,9	
a_2	0,56	0,09	0,47	0,62	0,43	

- Prüfung der Eigenwerte der Faktoren:
  Der Eigenwert (λ) eines Faktors ist identisch mit der Summe der Quadrate seiner Ladungen.
  In unserem Beispiel zeigt sich, daß bei den gewählten Abbruchkriterien (s. Kap. 11.4.) die Extraktion eines dritten Faktors a_3 mit einem Eigenwert ($\lambda_3 = 0,04$) nicht mehr sinnvoll ist.

- Überprüfung der geschätzten Kommunalitäten:
  Die geschätzten und errechneten Kommunalitäten werden gegenübergestellt. Errechnete Kommunalitäten:

$$h_{errechnet} = a_{1i}^2 + a_{2i}^2 \qquad (i = 1, 2, 3 \ldots)$$

	Cd	Pb	Cu	$C_{org.}$	Q<5µ	λ
a_1	0,48	0,55	0,72	0,55	0,50	1,60
a_2	-0,56	-0,09	0,47	0,62	-0,43	1,11
$h^2_{errechnet}$	0,54	0,31	0,74	0,69	0,43	
$h^2_{geschätzt}$	0,49	0,39	0,68	0,68	0,49	
$z^2h_{errechnet}$	0,60	0,32	0,95	0,85	0,46	
$z^2h_{geschätzt}$	0,54	0,41	0,83	0,83	0,54	
Differenz	0,06	-0,09	0,12	0,02	-0,08	

Die als Korrelation zu betrachtenden Kommunalitäten werden nach einer von FISCHER entwickelten Transformation (in SACHER 1981, S. 45) in Z-Werte umgerechnet:

$$Z = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1+r}{1-r}\right) \qquad \text{mit r= Korrelationskoeffizient}$$

Aus der maximalen Differenz zwischen den Z-Werten der jeweiligen geschätzten und errechneten Kommunalitäten ($|\Delta Z|_{max}$) läßt sich folgende Prüfgröße errechnen:

$$CR = \frac{|\Delta Z|_{max}}{\sqrt{\frac{2}{N-3}}} \qquad \text{mit N = Stichprobenzahl}$$

Mit CR kann die Nullhypothese (= die Abweichungen zwischen den errechneten und geschätzten Kommunalitäten sind zufällig) getestet werden.

Im vorliegenden Beispiel ergibt sich mit

$$|\Delta z|_{max} = 0,12 \quad \text{und } N=16, \quad CR=0,31$$

Aus den entsprechenden Tabellen (z.B. Tab. 1 in: SACHER 1981) ist als Überschreitungswahrscheinlichkeit (Q) abzulesen: Q = 0,3782

Vorgehensweise:

Z (CR=0,31) = 0,3802

Daraus folgt die oben angegebene Überschreitungswahrscheinlichkeit:

Q = 0,3782

Die Berechnung kann damit abgebrochen werden. D.h. aufgrund der vorliegenden Differenz kann die obenerwähnte Nullhypothese beibehalten werden. Mit anderen Worten, es können die eingangs geschätzten Kommunalitäten als gültig betrachtet werden.

Im Faktorendiagramm (Abb. 13) zeigt sich nun für die Tiefe 2-10cm, daß ein enger Zusammenhang zwischen den Variablen Cu und $C_{org.}$ einerseits und Cd und Q<5μ andererseits besteht. Pb nimmt eine Zwischenstellung zwischen den beiden erwähnten Variablenpaare ein.

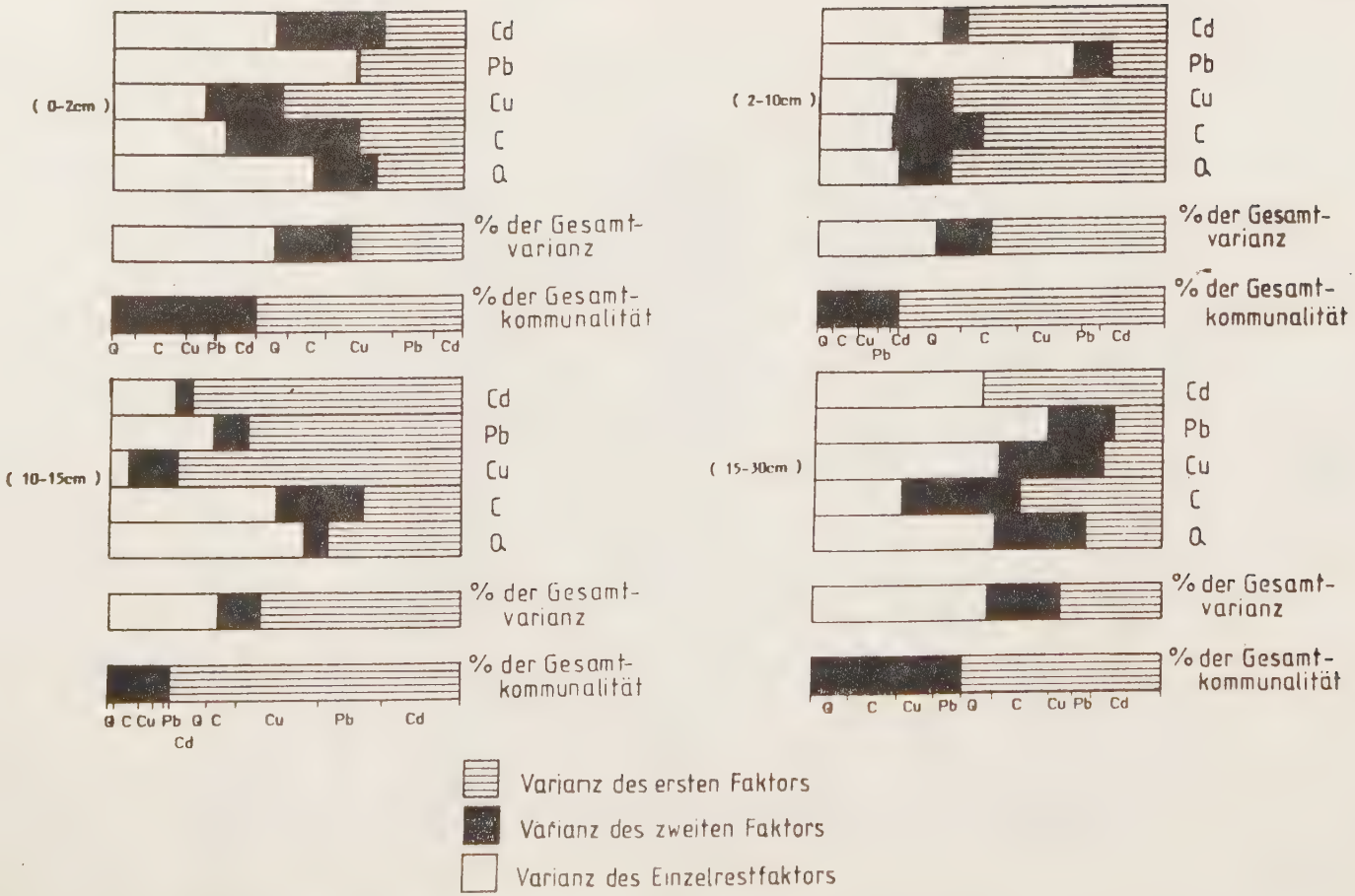


Abb. 12 Aufteilung der Einheitsvarianz der Variablen Cd, Pb, Cu $C_{org.}$ (=C) und Korngröße (Q =< 5μ) auf die Faktoren

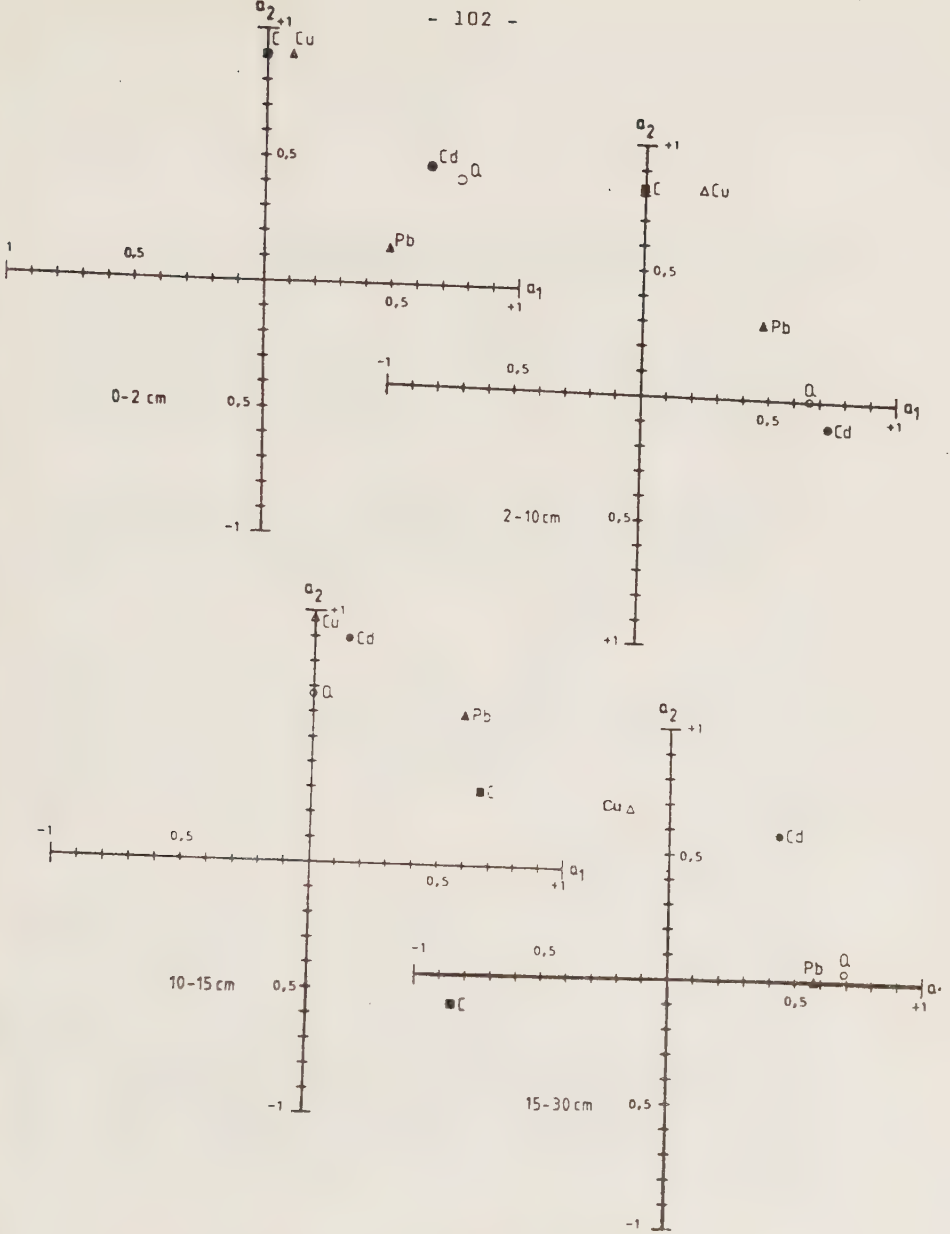


Abb. 13 Zweidimensionale Diagramme der Faktorenladungen der untersuchten Proben in verschiedenen Tiefen
C = $C_{org.}$, Q = Korngröße $< 5\mu$

11.4.1. Interpretation der Faktorenanalyse

Auf Grund des Vorhergesagten wurden für alle Tiefen (0-30cm) je 2 Faktoren gewählt. Ein dritter Faktor erhöht die Aussagekraft der Faktorenstruktur nur noch unwesentlich.

Wie aus der Abb. 13 hervorgeht, zeigen im Diagramm (0-2cm) Cu und $C_{org.}$ einen engen Zusammenhang zum Faktor a_2. Die Variablen Cd, Q und Pb sind von den beiden Faktoren abhängig.

In den Tiefen (2-10cm) bleibt die Position der Variablen untereinander fast gleich. Der Faktor a_1 weist eine enge Bindung an Q und Cd auf. Faktor a_2 wird am höchsten durch $C_{org.}$ geladen und zeigt eine starke Beziehung zu Cu. Die Stellung des Pb im Faktorenraum ist ähnlich wie bei den Proben aus 0-2cm Tiefe.

Die starke Korrelation zwischen Cu und $C_{org.}$ in den oberen Sedimentschichten wird vor allem durch die hohe Stabilität der Kupfer-Humuskomplexe bedingt. Nach FRIMMEL, F. H., (1981, S. 130) "dominiert bei den umweltrelevanten Schwermetallen - neben der spezifischen Komplexierung von Hg durch Thiogruppen - das Cu durch die größere Stabilität seiner Koordinationsverbindungen". Vergleiche dazu auch den Komplexierungsgrad einiger Schwermetalle in der Abb. 14.

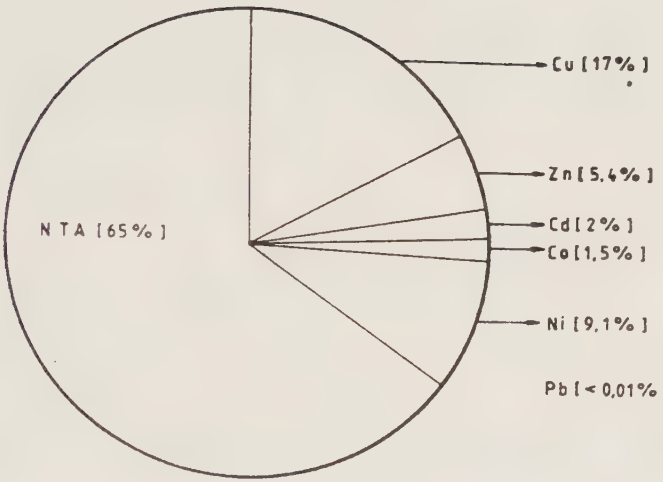


Abb. 14 Komplexierungsgrad bei gleichzeitiger Anwesenheit gleicher Mengen Co, Ni, Cu, Zn und Pb sowie NTA ($(Me^{2+})_{total} = (L)_{total} = 2 \cdot 10^{+5}$ mol/l), (nach FRIMMEL, 1981)

Nimmt die Tiefe zu (>10 cm), so geht die Korrelation zwischen Kupfer und organischen Stoffen verloren. Infolge des natürlichen Abbaus der Huminstoffe mit der Zunahme der Tiefe kann es zu einer relativen Änderung des $Cu/C_{org.}$-Verhältnisses kommen.

Weiterhin geht die Analysenstreubreite für die Kohlenstoffbestimmung (+/- 0.5%) bei abnehmendem organischen Anteil stärker in die Meßwerte ein.

Die Variablenkonstellation ändert sich in der Tiefe (10-15cm) insoweit, daß der enge Zusammenhang zwischen Cu und $C_{org.}$ fast verloren geht. Der Faktor a_2 wird in dieser Tiefe am höchsten mit Cu geladen. Cu selbst steht hier in enger Verbindung zu Q und Cd (siehe auch Abb. 11). Pb hat hier eine ähnliche Position wie bei der Tiefe (2-10cm). Für Faktor a_1 sind dagegen hier (10-15cm) keine signifikanten Ladungen vorhanden.

In der nächsten untersuchten Tiefe (15-30cm) besitzt Faktor a_1 hohe negative $C_{org.}$-Werte. Bei dieser Tiefe zeigt Faktor a_1 auch Negativ-Ladung für Cu, die geringer als die für Cu ist. Die enge Bindung zwischen Q und Cd geht zwar verloren; die Abhängigkeit dieser Variablen voneinander bleibt weiterhin bestehen. In dieser Tiefe wird Faktor a_1 von Pb und Q geladen.

Insgesamt läßt sich das Datenmaterial in den untersuchten Tiefenproben nicht vollständig aus den ermittelten Faktoren interpretieren.

Der Grund dafür liegt darin, daß die Varianzaufklärung der beiden Faktoren im besten Fall (bei 10-15cm) nur knapp 70% der Gesamtvarianz erklären kann. Aus diesem Grund wurden weitere statistische Verfahren zur Interpretation der Analysenergebnisse (Varianz- und Cluster-Analyse) durchgeführt (s. Kap. 11.2. und 11.3.).

11.4.2. Interpretation der Varianzaufklärung

Entnahmetiefe 0-2cm:

- Mit Ausnahme von Pb ist über die Hälfte der Varianzanteile der 4 anderen Variablen mit den 2 Faktoren (a_1 und a_2) erklärt. Mit 66% ist die Gesamtvarianz von 2 Faktoren geladen.

- Der erste Faktor dominiert bei allen Variablen und kann als Generalfaktor für die Tiefe bezeichnet werden.

- Der zweite Faktor wird am wenigsten durch Cd und am höchsten durch $C_{org.}$ geladen. Sein Anteil an der Gesamtvarianz ist mit 15,6% niedrig.

- Blei wird im Verhältnis zu anderen Variablen am wenigsten durch 2 Faktoren erklärt. Der Varianzanteil des Einzelrestfaktors ist bei Blei am höchsten.

Entnahmetiefe 2-10cm:

- Hier geht der Varianzanteil des ersten Faktors zugunsten der Varianz des Einzelrestfaktors zurück. Über die Hälfte (54%) der Gesamtvarianz wird aber noch von 2 Faktoren geladen.

- Der Rückgang des Varianzanteils des ersten Faktors ist insbesondere auf die Abnahme des Varianzanteils dieses Faktors bei den Variablen Korngrößen ($0<5\mu$) und Cd zurückzuführen.

- Der Varianzanteil des zweiten Faktors nimmt im Verhältnis zur Entnahmetiefe 0-2cm von 15,6% auf 22,2% leicht zu.

- Der zweite Faktor wird am höchsten durch $C_{org.}$ und am wenigsten durch Pb geladen.

- Die Varianz des Einzelrestfaktors wird ähnlich wie bei der Entnahmetiefe 0-2cm durch Pb geladen.

Entnahmetiefe 10-15cm:

- Der erste Faktor gewinnt in dieser Tiefe wieder an Bedeutung, insbesondere bei den Schwermetallen.

- Der Varianzanteil von Cu für den ersten Faktor ist der höchste in allen Tiefen.

- Durch Zunahme der Gesamtkommunalität (54,2% bei der Entnahmetiefe 2-10cm) auf 69,2% verringert sich der Anteil der Varianz des Einzelrestfaktors auf 30,8%; er erreicht damit seinen niedrigsten Wert von allen Tiefen.

- Der Varianzanteil des zweiten Faktors geht auf 12,2% zurück.

- Wie bei allen Tiefen ist auch hier $C_{org.}$ die Variable, die den zweiten Faktor am höchsten lädt.

- Die Varianz der Einzelrestfaktoren wird im Gegensatz zu allen anderen Tiefen statt von Pb von der Korngröße ($\varnothing < 5\mu$) am höchsten geladen.

Entnahmetiefe 15-30cm:

- Auch hier wird die Hälfte der Gesamtvarianz durch 2 Faktoren erklärt.

- Der Varianzanteil des Einzelrestfaktors ist dementsprechend sehr hoch (49%) und somit der höchste in den gesamten Tiefenbereichen.

- Der zweite Faktor wird von $C_{org.}$ und Cu am höchsten geladen.

- Die Varianz des Einzelrestfaktors wird wieder über 2/3 von Pb geladen.

12. Der Grad der Verschmutzung der Regnitzsedimente

Zur Ermittlung des relativen Verschmutzungsgrades der Regnitzsedimente (Raz.) in den Jahren 1980 und 1982 wurden zunächst die Werte des Tongestein-Standards (Tst.) nach TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) und von Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher (D.W. 1976) für die 3 beobachteten Elemente Cd, Pb und Cu als "background" herangezogen.

In der Abb. 15 wurde der ermittelte Schwermetallgehalt der Regnitzsedimente (Fraktion < 65 μ) gleich 100 Prozent gesetzt, der prozentuale Anteil bezogen auf den Tst.- und D.W.-Standard ausgerechnet und in Kreisform dargestellt. Die älteren Sedimente aus den Regnitzterrassen und -talauen aus ca. 4-6m Tiefe würden ähnliche Verteilungen liefern (vgl. Tab. 3).

Betrachtet man das Regnitz/Tst.-System (1980), so zeigt der offene Teil des Kreisdiagrammes die relative Erhöhung der Schwermetallkonzentration gegenüber dem "background" an.

Für die beobachteten 3 Elemente ist die relative Erhöhung der Schwermetallkonzentration ungefähr konstant.

Die Analysen der 1982 entnommenen Proben weisen eine weitere Erhöhung der Schwermetallkonzentration auf, die allerdings bei den einzelnen Elementen unterschiedlich ist.

Zieht man die Schwermetallanteile aus den Sedimenten des Dechsendorfer Weihers (1976) als "background" heran, so zeigt für 1980 lediglich Blei eine ähnliche Konzentrationserhöhung wie beim Regnitz/Tst.-System (1980) an. Beim Kupfer ist der "background"-Wert um die Hälfte geringer als beim Tst.-Wert.

Die älteren Sedimente der Regnitzterrassen und -talauen sowie der "regionale Standard" von LICHTFUSS, R. (1977) weisen einen niedrigen bzw. nahezu gleichen Kupferanteil auf wie der Kupfergehalt vom D.W.-Standard (vgl. Tab. 3). Der Unterschied zum Tst.-Wert kann zum Teil auf geochemisch bedingte unterschiedliche Schwermetallanteile in den als jeweilige Standards herangezogenen Sedimenten zurückgeführt werden. So wurden z.B. in marinen Sedimenten wesentlich höhere Cu-Konzentrationen gemessen als in nichtmarinen. "Very generally, boron, chromium, copper, gallium, nickel and vanadium were significantly more enriched in marine than in non-marine deposits." (HALLAM, A. 1981, S. 5).

Der Cd-"background" in den Rgz./D.W.-"Uhren" (Abb. 15) zeigt im Vergleich zum Cd-"background" in den Rgz./Tst.-"Uhren" eine höhere Konzentration an. Da die älteren Sedimente der Regnitzterrassen und -talauen einen ähnlichen Cd-Anteil wie der Tst. aufweisen, kann davon ausgegangen werden, daß die Sedimente des Dechsendorfer Weihers 1976 bereits eine leichte Cd-Verschmutzung aufweisen. Trotz dieser Cd-Verschmutzung des D.W.-"backgrounds" und in Übereinstimmung mit dem Tst.-"background" sind mehr als 95% der untersuchten Schwermetall-Anteile der Regnitzsedimente (1982) zivilisatorischer Herkunft (Tab. 8).

Tab. 8 Prozentuale Anteile der natürlichen und der zivilisatorisch bedingten Schwermetalle

	Cd (%)		Pb (%)		Cu (%)	
in %	nat.	zivil.	nat.	zivil.	nat.	zivil.
Rgz./Tst. (80)	3	97	5	95	5	95
Rgz./Tst. (82)	1	99	2	98	4	96
Rgz./D.W. (80)	14	86	6	94	2	98
Rgz./D.W. (82)	5	95	2	98	1	99

Würde man den Zustand vom Dechsendorfer Weiher im Jahr 1982 als "background" nehmen, dann würden sich die Uhren der Abb. 15 weit öffnen und einen "natürlichen" Schwermetallgehalt von Cd: 54%, Pb: 31%, und Cu: 41% vortäuschen (s. Abb. 16).

Rgz./D.W.
Cd 0
25
75
Pb 0
25
75
Cu 0
25
75
1982
Rgz./D.W.
Cd 0
25
75
Pb 0
25
75
Cu 0
25
75
1980
Rgz./Tst.
Cd 0
25
75
Pb 0
25
75
Cu 0
25
75
1982

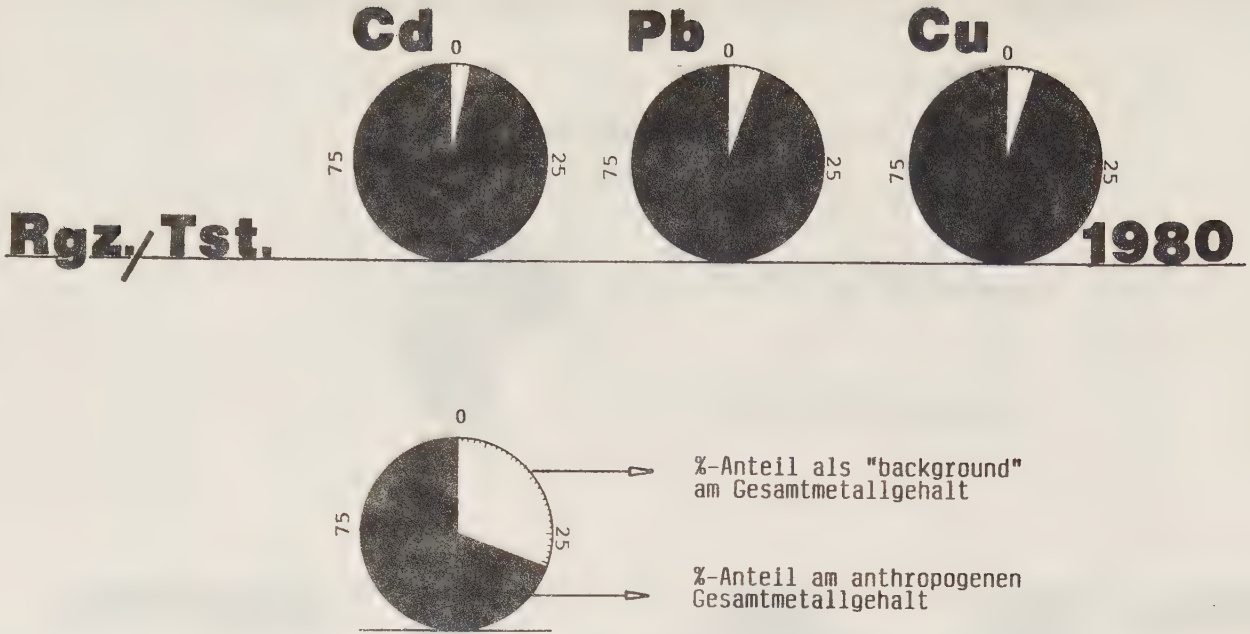


Abb. 15 Zunahme der Schwermetallbelastung von Regnitzsedimenten im Verlauf der letzten 2 Beobachtungsjahre in Bezug auf einen "natürlichen" background

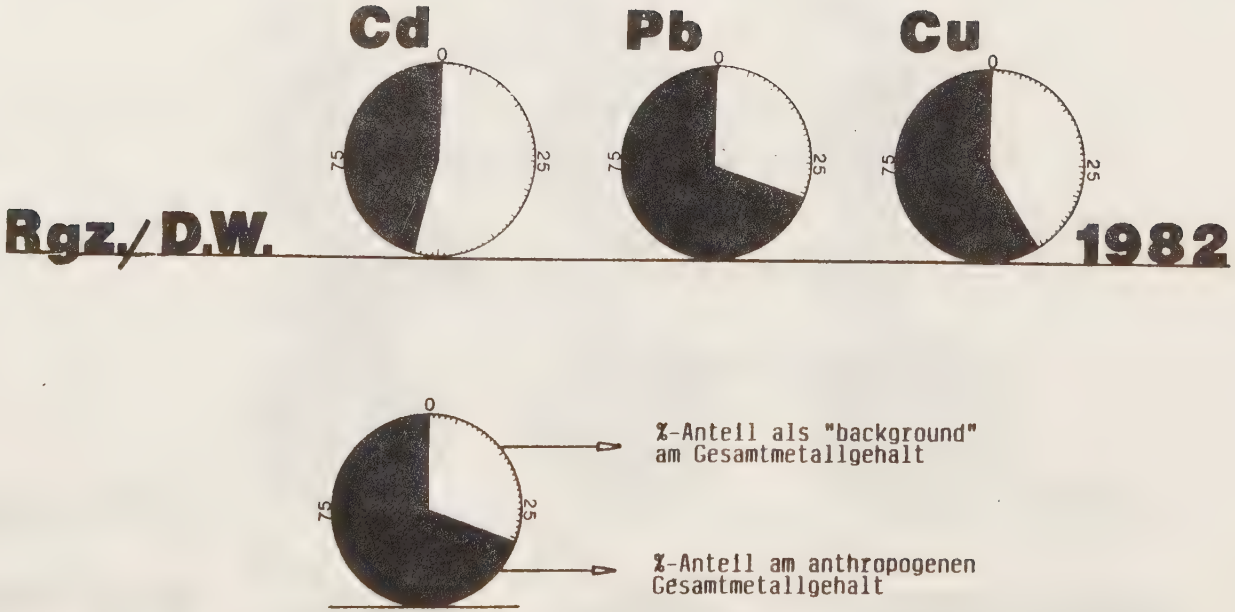


Abb. 16 Relativer Verschmutzungsgrad der Regnitzsedimente (1982) in Abhängigkeit von gewählten "background"-Werten

Diese Aussage wird erhärtet durch die Beobachtung, daß alle von 1976-1982 gemessenen Elemente Cd, Pb und Cu in Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher gestiegen sind.

So stieg der Cd-Anteil auf das vierfache, der Pb-Anteil auf das fünffache und der Cu-Anteil sogar auf das zwölffache. Die jährliche mittlere Zunahme der Schwermetallgehalte in den Sedimenten des Dechsendorfer Weihers und in den Regnitzsedimenten sind in Abb. 10 dargestellt.

Die durchschnittliche jährliche prozentuale Zunahme von 1976-1982 für die Elemente Cd und Pb in den Sedimenten des Dechsendorfer Weihers liegt dabei deutlich unter der der Regnitzsedimente (Abb. 10). Nur der Cu-Gehalt nimmt in den Sedimenten des Dechsendorfer Weihers wesentlich stärker zu als in den Regnitzsedimenten. Das Gesamteinzugsgebiet des Dechsendorfer Weihers beträgt 26,59 km^2, das (freundliche Mitteilung von Herrn Dr. Scher, Wasserwirtschaftsamt Nürnberg) sich wie folgt (Tab. 9) zusammensetzt:

Tab. 9 Einzugsgebiet des Dechsendorfer Weihers

	km^2	%
WALD	15,02	57
ACKER	5,6	21
WIESE	0,10	1
WASSERFLÄCHE	3,49	13
SIEDLUNGSGEBIET Röttenbach-Zeckern	1,7	6
SIEDLUNGSGEBIET Dechsendorf	0,68	2

Da von 1976 bis 1982 keine nennenswerte Industrieansiedlung in dem Einzugsbereich des Dechsendorfer Weihers zu verzeichnen war und ferner das Verkehrsnetz fast unverändert blieb, kann der überdurchschnittlich starke Kupferanstieg in den Sedimenten des Dechsendorfer Weihers als Indiz für eine vermehrte Anwendung von Algiziden, Düngemittelprodukten und anderes mehr im Einzugsgebiet des Dechsendorfer Weihers angesehen werden.

Nach U.S. Water Quality Criteria, 1968 (Zitat HABERE & NORMANN, 1970; in: FÖRSTNER & MÜLLER, 1974) beinhalten Algizide Kupferkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,5 mg/l.

Der Dechsendorfer Weiher wird einerseits vom Abfluß der Kläranlage Röttenbach, andererseits vom Röttenbach selbst gespeist. Dieser Bach durchströmt eine große Anzahl von Weihern, welche intensiv für Karpfenzucht genutzt werden (s. auch Tab. 8). Der Einsatz von Algiziden und anderen schwermetallhaltigen Präparaten in diesen Durchflußweihern und die damit verbundene Schwermetallbelastung der Sedimente des Dechsendorfer Weihers ist deshalb nicht auszuschließen.

Wie in Abb. 15 ersichtlich, wiesen die Regnitzsedimente 1980 bereits relativ hohe Gehalte an den drei untersuchten Schwermetallen auf.

Die drei als "background" herangezogenen Referenzwerte D.W., Tst. und ältere Regnitzsedimente haben vergleichbare Größenordnungen. Größte Abweichungen sind bei Cd im Regnitz/D.W.-System (1980) zu verzeichnen, die, wie schon erwähnt, vermutlich auf einer bereits 1976 erhöhten Cd-Konzentration der Sedimente des Dechsendorfer Weihers basieren.

Nach der Gewässergüteklassifizierung, die von der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) 1974 festgelegt wurde und der im wesentlichen der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5), Ammonium-Stickstoff, Sauerstoff-Minimum sowie Saprobität zugrunde liegen, wird die Regnitz im Untersuchungsgebiet in die Klasse II-III eingestuft.

Eine ähnliche Klassifizierung für die Bewertung der Sedimentqualität u.a. auf der Grundlage der Schwermetallbelastung, wonach die Klassenwerte sich auf eine definierte Grundlast beziehen, schlägt MÜLLER (1979, 1981) vor.

Sein Geoakkumulationsindex (I_{geo}) "ist ein Maß für die Höhe der Belastung eines Sediments oder Bodens mit anorganischen oder organischen umweltrelevanten Spuren- und Abfallstoffen, sowie mit Bioelementen, und setzt die heutige Konzentration in Bezug zu präzivilisatorischen oder - bei in der Natur nicht vorkommenden synthetischen Stoffen, die erst in jüngster Zeit produziert werden - zu Bezugswerten, die sich aus einer angenommenen globalen Verbreitung dieser Stoffe ergeben." (MÜLLER, G. 1981 S. 456). Bei seiner Berechnung wird der Tongestein-Standard von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) als "Nullwert" für die Schwermetallkonzentration angesetzt.

Für die Berechnung des "I_{geo}" in der vorliegenden Arbeit wurden die Tst.-Werte für Cd und Pb, die in etwa mit den Werten aus "unbelasteten" Sedimenten des D.W.'s und der Regnitz (Tab. 3) übereinstimmen, verwendet. Die Verwendung des Tst.-Cu-Wertes erscheint beim Vergleich mit den unbelasteten Sedimenten des Untersuchungsgebietes nicht sinnvoll. Als "background" wird daher der gesicherte D.W.-Wert herangezogen.

Tab. 10 Berechnung des Geoakkumulations - Index für fluviatile Ablagerungen im Erlanger Raum, bezogen auf die Fraktion < 65 μ

I_{geo}	I_{geo} Klasse	Sediment-Qualität	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)
<0	0	praktisch unbelastet	0,45	30	29
>0-1	1	unbelastet bis mäßig belastet	0,9	60	57
>1-2	2	mäßig belastet	1,8	120	114
>2-3	3	mäßig bis stark belastet	3,6	240	228
>3-4	4	stark belastet	7,2	480	456
>4-5	5	stark bis übermäßig belastet	14,4	960	913
>5	6	übermäßig belastet	28,8	1920	1826

Demnach ergeben sich für die untersuchten Sedimente folgende Klassifizierungen:

Tab. 11 Klassifizierung der untersuchten Sedimente nach MÜLLER (1981)

	Cd	Pb	Cu
Rgz. (1980)	(5) stark bis übermäßig belastet	(4) stark belastet	(5) stark bis übermäßig belastet
Rgz. (1982)	(6) übermäßig belastet	(6) übermäßig belastet	(6) übermäßig belastet
H.W. (1980)	(4) stark belastet	(3) mäßig bis stark belastet	(4) stark belastet
H.W. (1982)	(5) stark bis übermäßig belastet	(5) stark bis übermäßig belastet	(6) übermäßig belastet
D.W. (1982)	(4) stark belastet	(2) mäßig belastet	(4) stark belastet

13. Zusammenfassung

1980 wurden aus dem Regnitzarm bei der Wöhrmühle (Abb. 3) sowie aus Hochwasserablagerungen in den Regnitztalauen Proben entnommen. Zum Vergleich standen Sedimentproben aus dem Dechsendorfer Weiher zur Verfügung. Die Probennahme wurde 1982 an den gleichen Lokalitäten wiederholt.

Die gewonnenen Daten beziehen sich auf die Kornfraktion < 65μ und repräsentieren nicht den Gesamtmetallgehalt der Sedimente.

Die Schwermetalle Cd, Pb und Cu wurden nach Säureaufschluß im Autoklaven mit der Differential Pulse Anodic Stripping Methode an einer Glassy Carbon Elektrode bestimmt, wobei jedes Element einzeln analysiert wurde. Anschließend wurde organisch gebundener Kohlenstoff ($C_{org.}$), nach einer Methode von GAUDETTE et al. (1974) bestimmt und nach Siebung mit einem Ultraschallsiebgerät die Korngrößen der Fraktion < 65μ ermittelt.

Folgende Themen wurden diskutiert:

- Der Verschmutzungsgrad von Regnitz-, Dechsendorfer Weiher- und Hochwassersedimenten.
- Die zeitliche Schwermetallveränderung in den 3 Untersuchungsgebieten.
- Die räumliche Schwermetallverteilung in Abhängigkeit von Tiefe und Breite des Flußbettes.
- Überprüfung der Eignung üblicher Standards als natürlicher "background".
- Der Einfluß der Korngröße und organischer Stoffe auf den Schwermetallgehalt in den Sedimenten.

Die Regnitzsedimente weisen einen sehr hohen Schwermetallgehalt (Cd, Pb, Cu) auf..

Der Vergleich mit Standards von TUREKIAN & WEDEPOHL (1961), aber noch wichtiger mit den Sedimenten aus dem Dechsendorfer Weiher (1976) sowie mit älteren Sedimenten der Regnitzterrassen und -talauen (aus ca. 4-6m Tiefe) zeigte, daß die Cd-, Pb- und Cu-Gehalte der Regnitzsedimente alle Schwermetallgehalte dieser "natürlichen" Vergleichswerte deutlich überschreiten. Die Regnitzsedimente (1980) sind mit den Schwermetallen Cd und Cu "stark bis übermäßig" und mit Pb "stark" belastet. Die Konzentration dieser Schwermetalle nimmt während der Untersuchungszeit (1980-1982) zu. Im Jahre 1982 sind die Regnitzsedimente mit allen 3 untersuchten Schwermetallen "übermäßig" belastet.

Aus der Varianzanalyse geht hervor, daß der Pb-, Cu- und der $C_{org.}$-Gehalt mit zunehmender Tiefe signifikant abnehmen. Cd und Korngröße ($Q< 5\mu$) zeigen keine signifikante Tiefenabhängigkeit.

Die Lokalität hat nach Varianzanalyse lediglich einen signifikanten Einfluß auf den Pb-Gehalt. Der Cd-Gehalt zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem Feinanteil der Sedimente, die bis in tiefere Lagen bestehen bleibt. Cu korreliert bis zu 10 cm Tiefe mit $C_{org.}$. Diese Korrelation geht in größeren Tiefen jedoch verloren.

Die Gehaltsänderungen von Pb können im Gegensatz zu denen von Cu und Cd von den Parametern Korngröße ($\Phi < 5\,\mu$) und $C_{org.}$ kaum plausibel erklärt werden.

In den aufgenommenen Querprofilen des Regnitsbettes schwanken die untersuchten Parameter -insbesondere die Schwermetallgehalte- sehr stark. Eine signifikante Abhängigkeit von der Lage der Probenentnahmepunkte ist nicht nachzuweisen.

Die Sedimente aus dem Dechsendorfer Weiher (1976) weisen bis auf Cd nach der Klassifizierung von MÜLLER 1981 fast "natürliche" Schwermetall-Anteile auf. 1982 sind die D.W.-Sedimente mit Cd und Cu "stark" und mit Pb "mäßig" belastet. Der Cu-Gehalt nimmt in dieser Zeit (1976-1982) am "stärksten" zu.

14. Literaturverzeichnis

ABADIAN, H. (1977): Mineralbestand, Schwermetallgehalte und Sorptionsvorgänge in Sediment, Schweb und Wasser des oberen Neckars.- Dissertation, 81.S.; Tübingen

BADER, M. (1980): A Systematic Approach to Standard Addition. Methods in Instrumental Analysis; Journal of Chemical Education, vd. 57, No. 10, S.703 - 706

BORTLISZ, J. (1973): Probenvorbereitung für die anorganische Spurenanalyse bei Abwasseruntersuchungen.- Vom Wasser, 40, 1-17; Weinheim

COPELAND, e. a., (1973): Effect of Supporting Electrolyte Concentration in Pulsed Stripping Voltammetry at the Thin Film Mercury Electrode; Analytical Chemistry, Vol. 45, No. 6. S. 995 - 996

COTTENIE, A. & KIEKENS L. GENT (1981): Beweglichkeit von Schwermetallen in mit Schlamm angereicherten Böden.- Korrespondenz Abwasser, 4/81, 28. Jahrgang 206-210; Bonn

DAVIS, J. (1973): Statistics and data analysis in geology.- New York, Sydney, London, Toronto (Wiley & Sons)

DÖRJES, J. & LITTLE-GADOW S. & SCHÄFER, A. (1976): Zur Schwermetallverteilung in litoralen Sedimenten der ostfriesischen Küste.- Senckenbergiana marit., 8, 103-109; Frankfurt

FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung.- Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York

FÖRSTNER, U. & PATCHINEELAM, S. R. (1976): Bindung und Mobilisation von Schwermetallen und fluviatilen Sedimenten.- Chemiker Zeitung, 100 (2), 49-57; Heidelberg

FRANKE, J. & POLL, K. (Hrsg.) (1981): Das Erlanger Regnitztal als exemplarisches Objekt interdisiplinärer Regionalplanung. Eine Untersuchung im Rahmen eines Modellversuches.- Erl. Forsch., Reihe B, Naturwiss. Med., 10, 138 S.; Erlangen

FRIMMEL, F.H. (1977): Komplexbildung durch Huminstoffe eines Braunwassers.- Vom Wasser, 49, 1-10; Weinheim

FRIMMEL, F.H. (1981): Bildung und Verhalten organischer Metallkomplexe in Gewässern.- Z. Seifen - Öle - Fette - Wachse - 107. Jahrgang - Nr. 5

GAUDETTE, H. E. & FLIGHT, W.R. & TONER, L. & FOLGER, D.W. (1974): An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments.- J. Sediment. Petrol. 44; 249-253

GEISLER, M. (1981): Polarographische Analyse.- Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel

GIBS, R. J. (1973): Mechanism of Trace Metal Transport in Rivers.- Science 180, 71-73; Washington

HALLAM, A. (1981): Facies interpretation and the stratigraphic record.- Freemann; Oxford

HELLMANN, H. (1970b): Die Adsorption von Schwermetallen an die Schwebstoffe des Rheins - Eine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers (ein Nachtrag).- Dtsch. Gewässerkundl. Mitt. 14, 42-47; Koblenz

HELLMANN, H. & GRIFFATONG, A. (1969): Die Adsorption von Schwermetallen an Schwebstoffe des Rheins.- Dtsch. Gewässerkundl. Mitt. 13, 108-114; Koblenz

HÖTZL, H. (1975): Auswertung und Interpretation hydrochemischer Daten mittels der Faktorenanalyse.- Z. Dtsch. Geol. Ges. 126 (1), 121-134; Hannover

HUNT, CARLTON, D. (1981): Regulation of Sedimentary Cation Exchange Capacity by Organic Matter.- Chemical Geology; 34, 131-149; Amsterdam

LANGGUTH, H. R. & VOIGT, R. (1980): Hydrogeologische Methoden.- Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York

LICHTFUSS, R. (1977): Schwermetalle in den Sedimenten Schleswigholsteinscher Fließgewässer - Untersuchungen zu Gesamtmetallgehalten und Bindungsformen.- Dissertation, 133 S.; Kiel

LICHTFUSS, R. & BRÜMMER, G. (1977): Schwermetallbelastung von Elbesedimenten.- Naturwissenschaften 64, 122-125

MALLE, K.G. & MÜLLER, G. (1982): Metallgehalt und Schwebstoffgehalt im Rhein.- Z. Wasser, Abwasser Forsch. 15 Nr. 1, 11-15; Weinheim

MARSAL, D. (1967): Statistische Methoden für Erdwissenschaftler.- Schweizerbarth; Stuttgart

MEISCH, H.-U. & REINLE, W. & BIELIG, H.-J. (1977): Schwermetallgehalte in Wässern und Schwebstoffen der Saar.- Dtsch. Gewässerkundl. Mitt. 21, H., 27-32; Koblenz

MICHLER, G. & STEINBERG, Ch. & SCHRAMEL, P. (1981): Schwermetallgehalte in Sedimenten südbayrischer Seen als Indikation langfristiger Umweltbelastung.- Wasserwirtschaft 71, 11; 323-330

MÜLLER, G. (1979): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheines.- Veränderungen seit 1974.- Umschau, 79, (24) 778-783; Frankfurt am Main

MÜLLER, G. (1981): Sedimente als Kriterien der Wassergüte.- Umschau 81, (15), 455-458; Frankfurt a. Main

NEEB, R. (1969): Inverse Polarographie und Voltammetrie.- Verlag Chemie GmbH: Weinheim

PATCHINEELAM, S.R. (1975): Untersuchungen über die Hauptbindungsarten von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten.- Dissertation, 137 S.; Heidelberg

POLL, K. (1978): Grundwasser und Grundwasserchemismus des Regnitztalzuges und seiner Einzugsgebiete. In: Das Mainprojekt.- Schriftenreihe Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Heft 7, 109-205; München

REICHEL, B. (1982): Die Schwermetalle Cd, Pb, Cu und Zn und andere Anzeichen anthropogener Verschmutzung im Grundwasser, Flußwasser, Niederschlag und in Talsedimenten nordwestlich von Erlangen.- Dissertation, 104 S.; Erlangen

REICHEL, B.R. (1977): Zur Hydrologie des Quartärs in Erlangen.- Dipl.Arb., 158 S.; Erlangen

REICHEL, B.R. & REICHEL, B. & POLL, K.G. (1981): Zur Analytik humangefährlicher Spurenelemente in Flußsedimenten.- GWF-Wasser/Abwasser, 122 (2), 69-72; München

REINECK, & SINGH (1980): Depositional Sedimentary Environments.- Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York

SACHER, W. (1980): Statistik für Benutzer programmierbarer Taschenrechner.- R. Oldenbourg Verlag; München, Wien

SCHNEIDER, W. (1976): Geochemie und Hydrochemie des Flußgebietes der Diemel unter besonderer Berücksichtigung der Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei.- Dissertation; Bochum

SCHRÖDER, B. (1968): Erläuterungen zur Geologischen Karte Bayerns 1:25000 Blatt Nr. 6332 Erlangen Nord.- München

SEEKAMP, G. (1976): Umsatz von Schwermetallen in Wald-Ökosystemen.- Dissertation, 130 S.; Göttingen

TÖLG, G. (1976): Spurenanalyse der Elemente - Zahlenlotto oder exakte Wissenschaft?.- Die Naturwissenschaften 63, 99-100; Berlin

TSCHÖPEL, P. & TÖLG, G. (1978): Aufschlußverfahren in der Wasser- und Abwasseranalytik bei der Bestimmung niedriger Elementgehalte im ppb- und ppm-Bereich.- Vom Wasser, 50, 247-265; Weinheim

ÜBERLA, K. (1971): Faktorenanalyse.- Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York

VAN STEENDEREN, R.A. (1981): The Measurement of Total Organic Carbon and Total Organohalogens as Parameters for Water Quality Evaluation.- Water South Africa 7 Nr 1, 28-34; Pretoria

WILKS, S.S. (1966): Elementary statistical analysis.- Princton, New Jersey

WOOLLEY, J.F. (1975): PTFE-Apparatus for Vapour-phase Decomposition of High-purity Materialy.- Analyst.- 100, 896-898; Cambridge

REGNITZ 1980 (0-2cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0495	7.31	174	687
	B	0.0411	6.43	192	634
	C	0.0506	6.48	171	643
		M	6.74	179	655
		ST	0.49	11.5	28.1
		CV	7.27	6.37	4.29
2	A	0.0431	14.8	586	1254
	B	0.0396	13.4	515	1111
	C	0.0467	13.6	597	1158
		M	13.9	566	1174
		ST	0.77	44.5	73.1
		CV	5.53	7.85	6.21
3	A	0.0523	11.4	132	937
	B	0.0510	12.9	128	935
	C	0.0539	12.6	141	891
		M	12.3	134	921.4
		ST	0.78	6.77	25.6
		CV	6.34	5.04	2.77
4	A	0.0438	4.12	408	612
	B	0.0381	4.33	360	687
	C	0.0490	4.78	410	677
		M	4.41	393	659
		ST	0.34	28.3	40.8
		CV	7.70	7.19	6.19
5	A	0.0488	9.43	339	1089
	B	0.0438	9.71	306	1195
	C	0.0536	10.4	298	1210
		M	9.83	314	1165
		ST	0.47	21.6	66
		CV	4.78	6.85	5.66
6	A	0.0449	8.09	316	1074
	B	0.0413	8.33	281	945
	C	0.0422	9.41	295	1026
		M	8.61	297	1015
		ST	0.7	17.7	65.2
		CV	8.13	5.93	6.42

REGNITZ 1980 (0-2cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0376	7.81	1045	1221
	B	0.0434	8.14	933	1105
	C	0.0451	7.06	890	1057
		M	7.67	956	1128
		ST	0.55	80	84.7
		CV	7.17	8.36	7.50
8	A	0.0455	8.6	147	372
	B	0.0478	9.46	167	320
	C	0.0437	8.22	168	368
		M	8.76	161	353
		ST	0.64	12.1	28.9
		CV	7.3	7.53	8.15
9	A	0.0440	9.79	290	1158
	B	0.0537	9.66	331	997
	C	0.0527	8.84	316	1115
		M	9.43	313	1090
		ST	0.52	20.6	83
		CV	5.51	6.58	7.61
10	A	0.0384	12	107	895
	B	0.0508	10.7	121	988
	C	0.0472	10.9	106	1036
		M	11.2	112	973
		ST	0.71	8.44	71.7
		CV	6.33	7.53	7.36
11	A	0.0483	8.78	678	845
	B	0.0492	7.86	589	867
	C	0.0515	7.78	646	903
		M	8.14	638	872
		ST	0.56	45	29.5
		CV	6.87	7.04	3.37
12	A	0.0414	7.3	221	812
	B	0.0462	6.34	197	683
	C	0.0456	7.27	208	729
		M	6.97	208	741
		ST	0.55	11.8	65.1
		CV	7.89	5.65	8.77

REGNITZ 1980 (0-2cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
13	A	0.0534	10.6	178	1304
	B	0.0527	9.6	194	1441
	C	0.0492	9.06	177	1254
		M	9.76	183	1333
		ST	0.79	9.53	96.7
		CV	8.09	5.2	7.25
14	A	0.0384	9.68	813	905
	B	0.0373	8.57	726	952
	C	0.0411	9.65	834	919
		M	9.3	791	925
		ST	0.63	57.1	24.2
		CV	6.77	7.22	2.62
15	A	0.0403	13	411	938
	B	0.0451	14.2	363	997
	C	0.0478	14.6	371	919
		M	13.9	381	951
		ST	0.83	25.8	40.7
		CV	5.96	6.75	4.27

REGNITZ 1980 (2-10cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0539	10	265	954
	B	0.0520	11	248	939
	C	0.0485	11	246	849
		M	11.2	253	914
		ST	0.38	10.2	56.8
		CV	3.39	4	6.2
2	A	0.0399	8.02	293	937
	B	0.0413	8.43	276	1065
	C	0.0433	8.81	279	1018
		M	8.42	283	1007
		ST	0.4	9.47	64.7
		CV	4.75	3.34	6.42
3	A	0.0486	13.25	251	491
	B	0.0514	14.02	299	483
	C	0.0471	13.92	280	526
		M	13.73	277	500
		ST	0.42	24.2	22.9
		CV	3.05	8.72	4.57
4	A	0.0537	5.09	88.6	243
	B	0.0439	5.52	9.3	280
	C	0.0392	4.9	86.1	251
		M	5.17	89.2	258
		ST	0.32	3.5	19.3
		CV	6.18	3.90	7.44
5	A	0.0418	5.47	122	400
	B	0.0469	5.12	128	458
	C	0.0513	5.55	133	418
		M	5.38	128	426
		ST	0.23	5.65	29.4
		CV	4.27	4.41	6.90
6	A	0.0497	6.7	323	753
	B	0.0434	7.57	304	826
	C	0.0476	7.09	297	779
		M	7.12	308	786
		ST	0.44	13.3	37.1
		CV	6.17	4.32	4.71

REGNITZ 1980 (2-10cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0528	12.3	462	651
	B	0.0384	14.3	504	620
	C	0.0427	13.7	457	673
		M	13.4	474	648
		ST	1.07	26	26.7
		CV	7.96	5.48	4.11
8	A	0.0446	9.1	208	668
	B	0.0491	9.85	182	748
	C	0.0452	9.4	208	694
		M	9.45	199	703
		ST	0.38	15.1	41.2
		CV	4.02	7.53	5.85
9	A	0.0439	10.3	165	502
	B	0.0507	11.6	178	547
	C	0.0515	11.3	171	513
		M	11.1	171	520
		ST	0.68	6.46	23.6
		CV	6.13	3.76	4.53
10	A	0.0392	6.93	76.91	852
	B	0.0385	6.05	67.72	841
	C	0.0396	6.4	74.3	762
		M	6.46	73	818
		ST	0.44	4.73	49.2
		CV	6.81	6.48	6.01

REGNITZ 1980 (10-15cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0418	8.71	148	437
	B	0.0463	8.56	153	468
	C	0.0489	9.43	162	508
		M	8.9	154	471
		ST	0.47	7	35.7
		CV	5.28	4.49	7.57
2	A	0.0521	3.37	75.6	196
	B	0.0473	3.03	79.7	212
	C	0.0487	3.14	70.6	215
		M	3.18	75.3	208
		ST	0.17	4.6	10.6
		CV	5.34	6.1	5.07
3	A	0.0465	9.3	206	599
	B	0.0536	9.65	231	633
	C	0.0509	8.47	222	610
		M	9.14	220	614
		ST	0.61	12.4	17.3
		CV	6.67	5.63	2.81
4	A	0.0458	5.58	103	297
	B	0.0395	5.43	94.4	353
	C	0.0436	5.16	91.9	335
		M	5.39	96.4	328
		ST	0.21	5.82	28.8
		CV	3.89	6.03	8.74
5	A	0.0470	4.67	104	365
	B	0.0421	5.27	115	358
	C	0.0483	4.78	116	338
		M	4.90	111	354
		ST	0.32	6.6	13.9
		CV	6.52	5.89	3.91
6	A	0.0492	9.79	220	516
	B	0.0432	8.42	196	447
	C	0.0417	8.46	234	509
		M	8.89	217	491
		ST	0.78	19.1	38.1
		CV	8.77	8.77	7.74

REGNITZ 1980 (10-15cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0534	7.39	215	337
	B	0.0528	7.14	193	363
	C	0.0469	6.38	229	395
		M	6.97	212	365
		ST	0.53	18.6	29.1
		CV	7.60	8.72	7.96
8	A	0.0425	4.06	183	326
	B	0.0386	3.95	195	342
	C	0.0401	4.32	187	340
		M	4.11	188	336
		ST	0.19	5.76	8.53
		CV	4.62	3.05	2.53
9	A	0.0537	6.76	81.9	451
	B	0.0546	7.02	75.8	406
	C	0.0515	7.4	87.3	446
		M	7.06	81.7	435
		ST	0.32	5.76	24.6
		CV	4.53	7.04	5.65
10	A	0.0477	8.35	294	547
	B	0.0469	7.51	290	550
	C	0.0508	8.56	302	596
		M	8.14	296	565
		ST	0.56	6.2	27.5
		CV	6.87	2.09	4.85

REGNITZ 1980 (15-30cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0518	9.29	133	110
	B	0.0483	9.08	154	124
	C	0.0437	7.97	158	122
		M	8.78	149	119
		ST	0.71	13.3	7.56
		CV	8.08	8.94	6.34
2	A	0.0490	5.1	221	192
	B	0.0432	5.3	233	216
	C	0.0411	5.89	200	225
		M	5.43	218	211
		ST	0.41	16.8	16.9
		CV	7.55	7.69	7.97
3	A	0.0539	9.42	151	704
	B	0.0472	8.16	180	779
	C	0.0431	7.86	164	688
		M	8.48	165.4	724
		ST	0.83	14.9	48.3
		CV	9.78	9.01	6.67
4	A	0.0433	12.25	53.8	380
	B	0.0405	12.62	48.3	436
	C	0.0495	11.4	52.2	405
		M	12.09	51.4	407
		ST	0.63	2.83	28
		CV	5.21	5.50	6.86
5	A	0.0518	8.37	93.9	283
	B	0.0466	8.41	78.2	247
	C	0.0441	7.16	92.4	287
		M	7.98	88.2	272
		ST	0.71	8.67	22.1
		CV	8.89	9.82	8.08
6	A	0.0476	0.52	110	73.5
	B	0.0452	0.47	106	72.3
	C	0.0430	0.51	120	86.6
		M	0.5	112	77.4
		ST	0.03	7.19	7.94
		CV	6.0	6.38	10.2

REGNITZ 1980 (15-30cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0536	1.47	92.1	98.1
	B	0.0463	1.47	86.6	115
	C	0.0510	1.29	98.1	107
		M	1.41	92.3	106
		ST	0.1	5.72	8.56
		CV	7.09	6.19	8
8	A	0.0506	0.42	80.4	620
	B	0.0488	0.35	71.1	532
	C	0.0471	0.37	79.1	589
		M	0.38	76.9	580
		ST	0.04	5.04	44.5
		CV	10.5263	6.55	7.66
9	A	0.0427	0.18	55.4	203
	B	0.0391	0.19	54.1	229
	C	0.0385	0.17	48.1	194
		M	0.18	52.5	209
		ST	0.01	3.92	18.1
		CV	5.55	7.46	8.64
10	A	0.0448	6.09	90.6	532
	B	0.0436	6.83	93.1	520
	C	0.0369	5.92	99.9	446
		M	6.28	94.6	499
		ST	0.48	4.84	46.7
		CV	7.64	5.11	9.35

REGNITZ 1982 (0-2cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0546	21.2	837	1190
	B	0.0517	23.5	984	1059
	C	0.0539	24.5	881	1109
		M	23.1	901	1119
		ST	1.69	75.9	66.1
		CV	7.31	8.41	5.90
2	A	0.0481	24.7	1302.36	1302
	B	0.0534	29.4	1408.73	1434
	C	0.0556	27.5	1380.1	1445
		M	27.2	1363	1394
		ST	2.38	55.04	79.9
		CV	8.75	4.03	5.72
3	A	0.0386	16.4	914	829
	B	0.0403	17.6	989	722
	C	0.0419	17.1	1012	710
		M	17	972.	754
		ST	0.58	50.9	65.6
		CV	3.40	5.23	8.69
4	A	0.0491	27.6	1590	1137
	B	0.0478	24.2	1625	1255
	C	0.0430	23.5	1420	1292
		M	25.1	1545	1228
		ST	2.18	109	80.9
		CV	8.69	7.1	6.58
5	A	0.0514	34	1407	2042
	B	0.0462	40.4	1464	1870
	C	0.0531	36.9	1643	1933
		M	37.1	1504	1948
		ST	3.2	123	86.8
		CV	8.63	8.19	4.45
6	A	0.0463	14.9	238	811
	B	0.0376	13.7	278	900
	C	0.0402	14.7	290	943
		M	14.4	269	885
		ST	0.61	27.52	67.2
		CV	4.23	10.2	7.59

REGNITZ 1982 (0-2cm)

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0539	30.5	1335	1227
	B	0.0513	33.4	1248	1030
	C	0.0466	29.2	1206	1080
		M	31	1263	1112
		ST	2.16	65.8	102
		CV	6.95	5.2	9.19
8	A	0.0449	28.6	692	780
	B	0.0475	24.4	621	719
	C	0.0441	25.9	602	717
		M	26.3	638	739
		ST	2.14	47.5	35.8
		CV	8.13	7.42	4.85
9	A	0.0542	15.6	460	557
	B	0.0511	16.2	408	658
	C	0.0493	16.1	424	604
		M	16	431	606
		ST	0.33	26.3	50.4
		CV	2.06	6.08	8.3
10	A	0.0396	22.7	716	1250
	B	0.0390	19.7	871	1126
	C	0.0459	21.4	803	1061
		M	21.3	797	1146
		ST	1.48	77.5	96
		CV	6.95	9.72	8.38

HOCHWASSER 1980

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0545	2.67	71.2	376
	B	0.0527	2.95	62.5	405
	C	0.0483	2.48	76.4	417
		M	2.7	70	399
		ST	0.24	7.04	21.
		CV	8.88	10	5.27
2	A	0.0498	3.8	66	303
	B	0.0419	3.66	65.4	257
	C	0.0407	4.24	58.3	268
		M	3.9	63.2	276
		ST	0.3	4.3	24.2
		CV	7.69	6.76	8.74
3	A	0.0479	8.14	148	319
	B	0.0534	8.77	168	353
	C	0.0541	9.07	144	360
		M	8.66	153	344
		ST	0.47	12.6	22
		CV	5.42	8.18	6.39
4	A	0.0529	4.37	130	305
	B	0.0462	3.81	129	281
	C	0.0437	4.57	121	291
		M	4.25	127	292
		ST	0.39	4.75	12.1
		CV	9.17	3.72	4.13
5	A	0.0448	7.41	140	243
	B	0.0432	7.08	151	259
	C	0.0410	6.66	169	214
		M	7.05	153	239
		ST	0.38	14.2	22.8
		CV	5.39	9.24	9.52
6	A	0.0557	6.82	168	390
	B	0.0481	5.71	186	454
	C	0.0541	5.86	181	380
		M	6.13	178	408
		ST	0.6	9.2	40.3
		CV	9.78	5.14	9.86

HOCHWASSER 1980

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0444	3.68	101.1	266
	B	0.0482	3.63	87.2	322
	C	0.0377	4.09	97.3	291
		M	3.8	95.2	293
		ST	0.25	7.19	27.9
		CV	6.57	7.55	9.51
8	A	0.0434	2.36	109	336
	B	0.0506	2.75	120	312
	C	0.0550	2.63	101	372
		M	2.58	110	340
		ST	0.2	9.63	30.3
		CV	7.75	8.73	8.9
9	A	0.0472	1.68	65.6	293
	B	0.0491	1.71	61.6	265
	C	0.0489	1.47	75.3	316
		M	1.62	67.5	291
		ST	0.13	7.01	25.8
		CV	8.02	10.4	8.86
10	A	0.0428	4.12	172	328
	B	0.0397	3.52	156	367
	C	0.0466	3.76	170	328
		M	3.8	166	341
		ST	0.3	9.01	22.5
		CV	7.89	5.41	6.58

HOCHWASSER 1982

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0536	9.47	488	908
	B	0.0558	9.36	552	741
	C	0.0488	10.6	554	857
		M	9.83	531	836
		ST	0.72	37.3	85.7
		CV	7.32	7.01	10.2
2	A	0.0389	3.81	1062	928
	B	0.0380	3.23	1203	994.7
	C	0.0403	3.67	1006	1022
		M	3.57	1090	981
		ST	0.3	101	47.9
		CV	8.40	9.28	4.88
3	A	0.0531	19.9	829	1392
	B	0.0546	19.3	754	1354
	C	0.0503	18.9	859	1182
		M	19.4	814	1309.87
		ST	0.53	54.2	111.66
		CV	2.72	6.65	8.52451
4	A	0.0477	13.8	614	906
	B	0.0461	16.3	746	874
	C	0.0491	14.4	671	781
		M	14.8	677	854
		ST	1.33	66.2	64.8
		CV	8.93	9.78	7.59
5	A	0.0395	8.68	395	1258
	B	0.0376	8.51	453	1433
	C	0.0388	7.77	400	1544
		M	8.32	416	1412
		ST	0.48	32.2	144
		CV	5.76	7.73	10.2
6	A	0.0432	13.6	1404	959
	B	0.0526	11.4	1187	1059
	C	0.0461	13.2	1248	958
		M	12.7	1280	992
		ST	1.19	111	57.6
		CV	9.31	8.72	5.80

HOCHWASSER 1982

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0561	4.38	830	657
	B	0.0493	3.95	819	589
	C	0.0432	4.6	729	598
		M	4.31	793	615
		ST	0.33	55.2	37
		CV	7.65	6.96	6.02
8	A	0.0489	11.1	408	488
	B	0.0441	10.7	353	520
	C	0.0417	9.39	389	425
		M	10.4	384	478
		ST	0.9	28	48.1
		CV	8.64	7.30	10
9	A	0.0458	18.62	885	1245
	B	0.0383	21.47	991	1537
	C	0.0390	19.16	841	1383
		M	19.75	905	1388
		ST	1.51	76.8	145
		CV	7.64	8.48	10.5

DECHSENDORFER WEIHER 1976

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0365	0.18	25	4.16
	B	0.0397	0.2	21.6	4.65
	C	0.0358	0.19	22.5	4.75
		M	0.19	23.0	4.52
		ST	0.01	1.79	0.32
		CV	5.26	7.78	7.07
2	A	0.0406	0.38	19	33.1
	B	0.0399	0.33	15.5	28.8
	C	0.0413	0.34	17.4	31.2
		M	0.35	17.2	31
		ST	0.03	1.75	2.18
		CV	8.57	10.1	7.02
3	A	0.0422	2.29	17.6	9.62
	B	0.0377	2.12	20.8	8.69
	C	0.0364	2.01	20.3	8.39
		M	2.14	19.6	8.9
		ST	0.14	1.73	0.64
		CV	6.54	8.84	7.19
4	A	0.0429	2.8	42.2	31.7
	B	0.0409	2.99	45	35.9
	C	0.0382	3.33	45.4	37.4
		M	3.04	44.2	35
		ST	0.27	1.77	2.98
		CV	8.88	4	8.51
5	A	0.0416	0.68	24.9	24.1
	B	0.0439	0.57	21	27.8
	C	0.0451	0.64	23.8	28.7
		M	0.63	23.1	26.9
		ST	0.06	1.99	2.44
		CV	9.52	8.59	9.07
6	A	0.0356	1.59	17.7	22.3
	B	0.0386	1.45	17.7	26
	C	0.0349	1.49	19.5	25.3
		M	1.51	18.3	24.5
		ST	0.07	1.01	1.98
		CV	4.63	5.51	8.08

DECHSENDORFER WEIHER 1976

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0419	0.85	21.7	2.42
	B	0.0436	0.95	19.5	2.26
	C	0.0384	0.96	19.7	2.28
		M	0.92	20.3	2.32
		ST	0.06	1.2	0.09
		CV	6.52	5.9	3.87

DECHSENORFER WEIHER 1982

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
1	A	0.0384	5.68	263	874
	B	0.0343	5.75	243	771
	C	0.0392	6.57	237	730
		M	6	248	791
		ST	0.49	13.7	74.2
		CV	8.16	5.55	9.37
2	A	0.0455	1.25	33.0	245
	B	0.0493	1.44	36.2	268
	C	0.0387	1.27	31.0	250
		M	1.32	33.4	254
		ST	0.1	2.62	11.7
		CV	7.57	7.83	4.61
3	A	0.0396	6.28	112	431
	B	0.0381	7.58	101	418
	C	0.0433	7.2	96.1	395
		M	7.02	103	415
		ST	0.67	8.6	18.3
		CV	9.54	8.31	4.41
4	A	0.0449	4.08	83.6	367
	B	0.0420	4.05	79.7	318
	C	0.0452	4.5	94.4	370
		M	4.21	85.9	351
		ST	0.25	7.62	29.3
		CV	5.93	8.86	8.32
5	A	0.0391	3.09	87.4	204
	B	0.0366	2.85	84.6	186
	C	0.0415	2.58	101	175
		M	2.84	91.2	188
		ST	0.26	9.04	14.5
		CV	9.15	9.91	7.69
6	A	0.0456	5.61	114	122
	B	0.0373	4.9	117	139
	C	0.0419	5.36	101	122
		M	5.29	111	128
		ST	0.36	8.26	9.87
		CV	6.8	7.42	7.70

DECHSENORFER WEIHER 1982

Nr.	Probe	Einw. (g)	Cd++ (ppm)	Pb++ (ppm)	Cu++ (ppm)
7	A	0.0406	2.23	80.7	147
	B	0.0449	1.91	72	123
	C	0.0468	1.95	73.3	128
		M	2.03	75.3	133
		ST	0.17	4.68	12.8
		CV	8.37	6.21	9.58
8	A	0.0476	12.12	215	675
	B	0.0460	11.3	254	603
	C	0.0407	12.31	233	579
		M	11.91	234	619
		ST	0.54	20	49.7
		CV	4.53	8.5	8.02
9	A	0.0384	4.53	59.9	331
	B	0.0475	3.77	54.17	304
	C	0.0438	4.24	54.73	304
		M	4.18	56.3	313
		ST	0.38	3.13	15.2
		CV	9.09	5.56	4.85

Lebenslauf

Name:	Farhad Heravi
Geburtstag:	17.8.1947
Geburtsort:	Gonabad/Iran
Eltern:	Hossein Ali Heravi, Universitätsprofessor Homa Heravi, Lehrerin
Schulbildung:	1953-1959 Volksschule 1959-1966 Gymnasium 1968-1970 Betriebswirtschaft in Würzburg 1970-1976 Geologie in Erlangen 30.7.1976 Diplom-Geologen-Hauptprüfung
Militärdienst:	1977-1979 in Iran
Promotion:	1980-1984 im Fach Geologie bei Prof. Dr. K. Poll an der Universität Erlangen-Nürnberg